UNIVERSITY OF MAINE
LIBRARY

Class no. 540.5
Book no. S245
Accession no. 39,270

LIBRARY
UNIV OF MAINE

LIBRARY
UNIVERSITY

LIBRARY
UNIVERSITY OF ILLINOIS

LIBRARY
UNIV OF MAINE

SAMMLUNG

Chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. R. Abegg-Breslau, Prof. Dr. A. Angeli-Florenz, Prof. Dr. K. Arndt-Charlottenburg, Prof. Dr. E. Baur-München, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Dr. K. Braun-Gießen, Prof. Dr. G. Bruni-Padua, Prof. Dr. K. v. Buchka-Berlin, Prof. Dr. G. Carrara-Mailand, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brünn, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königlichen Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Dr. F. W. Hinrichsen-Berlin, Prof. Dr. Edv. Hjelt-Helsingfors, Prof. Dr. J. H. van t'Hoff-Berlin, Prof. Freih. H. v. Jüptner-Wien, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottermoser-Dresden, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-Breslau, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. R. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rau-Aachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudorf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. A. Skrabal-Wien, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. D. Vorländer-Halle, Prof. Dr. E. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. F. B. AHRENS** und **Prof. Dr. W. HERZ,**
Breslau.

XIII. BAND.

MIT 1 ABBILDUNG.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1908.

954/4

LIBRARY
UNIV OF MAINE

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. Angelo Angeli, Florenz. Uebersetzt von Prof. Dr. Kurt Arndt, Charlottenburg 1

Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen. Von Dr. Kurt Brand, Gießen 51

Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie. Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung. Von Dr. A. Skrabal, Wien. Mit 1 Abbildung 321

Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II. Von Prof. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart 357

Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

Experimentelle Untersuchungen

Von

Dr. **Angelo Angeli,**
ord. Professor am R. Istituto di Studi superiori in Florenz.

Uebersetzt von Prof. Dr. **Kurt Arndt,** Charlottenburg.

Vorrede des Uebersetzers.

Das vorliegende Heft gibt eine Uebersetzung der Schrift von Prof. A. Angeli

Sopra alcuni composti ossigenati dell' azoto,

die 1907 zu Florenz erschien. Die Uebersetzung unterscheidet sich von dem italienischen Urbilde durch einige Berichtigungen und Zusätze, die mir der Verfasser brieflich mitteilte.

Anlaß zu der Uebersetzung gab der von verschiedenen bedeutenden Fachgenossen geäußerte Wunsch, diese ausgezeichnete Sonderschrift weiteren Kreisen in Deutschland zugänglich zu machen. Behandelt sie doch ein ebenso interessantes wie wichtiges Gebiet der organischen Chemie, das durch die trefflichen Arbeiten des Verfassers zum Teil erst erschlossen wurde, in klarer, übersichtlicher Darstellung.

Charlottenburg, den 20. November 1907.

K. Arndt.

In der vorliegenden Monographie habe ich versucht, die Ergebnisse einiger Untersuchungen übersichtlich zusammenzufassen, die von mir und meinen Mitarbeitern seit dem Jahre 1896 ausgeführt und in wissenschaftlichen Zeitschriften oder Sitzungsberichten von Akademien veröffentlicht wurden [1]).

Diese Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten der wahren Nitroderivate gegen die Amine und auf das Studium der Produkte, die auf diesem Wege leicht gewonnen werden können. Die aromatischen Nitroderivate reagieren in ähnlicher Weise mit den Karbonylverbindungen. Dasselbe tun die Ester der Salpetersäure, und in diesem Falle gelangt man zu den Salzen einer neuen Stickstoffsäure, die als das Oxim der Salpetersäure angesehen werden kann. Diese Salze können ihrerseits mannigfache und zahlreiche Umwandlungen erleiden, unter denen eine Spaltung bemerkenswert ist, bei der sehr wahrscheinlich das Dioxyammoniak frei wird. Wegen der großen Leichtigkeit, mit der sich diese Substanz verändert, war es bis jetzt nicht möglich, sie in freiem Zustande zu erhalten, aber die neuen Reaktionen haben erlaubt, ihr Verhalten zu studieren und es mit dem des Ammoniaks und seiner anderen Oxydationsprodukte, des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure, zu vergleichen.

Diese Umwandlungen sind von allgemeiner Art und können dazu dienen, manche Klassen von Verbindungen zu kennzeichnen.

Meine Untersuchungen sind nicht abgeschlossen, wie jeder leicht sehen wird, sondern müssen vielmehr nur als ein Anfang betrachtet werden; aber das ist durch die experimentellen Schwierigkeiten bedingt, die überwunden werden mußten, und vor allem durch den Mangel an verfügbaren Mitteln.

§ 1.

Die Reaktion zwischen den Amidoverbindungen und den Nitroderivaten in Gegenwart von Natriumalkoholat und von metallischem Natrium.

A. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitroderivate.

Das Hydroxylamin reagiert mit den tertiären Nitroderivaten wie mit den Aldehyden und den Ketonen: unter Austritt von einem Molekül

[1]) Ein großer Teil dieser Arbeiten wurde schon in einer Denkschrift vereinigt, die vor 3 Jahren in den Sitzungsberichten der R. Accademia dei Lincei (1905, S. 83) erschien.

Wasser bilden sich Substanzen, die in der Nitrogruppe anstatt des einen Sauerstoffatoms die Gruppe NOH enthalten. Die Reaktion nimmt natürlich einen abweichenden Verlauf, wenn man die primären und sekundären Nitroderivate anwendet, weil diese Verbindungen in Gegenwart von Alkali sich in die isomeren Nitrosäuren umwandeln:

$$R.CH_2.NO_2 \longrightarrow R.CH:NOOH.$$

Zu den Untersuchungen wurden aromatische Nitroderivate und die Ester der Salpetersäure verwendet.

Aromatische Nitroderivate [1]).

1. Nitrobenzol. — Eine Lösung von Natrium (zwei Atome) in absolutem Alkohol wurde mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (einem Molekül) behandelt; man scheidet das entstandene Natriumchlorid durch Filtration mit Hilfe der Saugpumpe ab und fügt zu der klaren Flüssigkeit ein Molekül Nitrobenzol. Nach und nach scheiden sich aus der Lösung glänzende Kristalle ab, die nach 24 Stunden (rascher in der Wärme) das Ganze in eine halbfeste Kristallmasse verwandeln. Das Produkt wird auf ein Filter gebracht und rasch mit Alkohol und Aether gewaschen.

Löst man das so erhaltene Salz in Wasser, kühlt stark und säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, bis sich Tropäolinpapier violett zu färben beginnt, so scheiden sich schneeweiße Nadeln ab, die bei 59° schmelzen. Die Substanz hat eine Zusammensetzung, die durch die Formel

$$C_6H_6N_2O_2$$

dargestellt wird, und wäre als das Oxim des Nitrobenzols [2]) anzusehen nach der Gleichung:

$$C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}O + H_2NOH = C_6H_5.\underset{\underset{O}{\|}}{N}{=}NOH + H_2O$$

[1]) A. Angeli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1884. — A. Angeli und F. Angelico, Ueber einige aromatische Nitroderivate. Rend. Lincei [1899] 8, 2. Halbjahr, S. 28.

[2]) Diese Reaktion und manche andere, welche auf den ersten Blick sehr verschieden voneinander zu sein scheinen, nehmen dem Hydroxylamin seinen Charakter als Reagens auf Aldehyde und Ketone. Das Hydroxylamin kann in der Tat außer mit der Karbonylgruppe mit der Nitrogruppe, mit der Nitrosogruppe, mit der Cyangruppe, mit den ungesättigten Verbindungen u. s. w. reagieren. Wenn man verallgemeinert und auf die wahrscheinlichste Struktur dieser Gruppen achtet:

$$>C{=}O;\quad -N\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix};\quad -N{=}O;\quad -C{\equiv}N;\quad >C{=}C<\quad \text{u. s. w.},$$

Seine Eigenschaften stimmen jedoch mit denen einer Verbindung überein, die A. Wohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylhydroxylamin herstellte und die er Nitrosophenylhydroxylamin[1]) nannte:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + HO . NO = C_6H_5 . N<\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix} + H_2O$$

Wahrscheinlich handelt es sich um einen Fall von Tautomerie:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_5 . N<\begin{matrix}NO\\OH\end{matrix}$$

Die Substanz kann die erste oder die zweite Form haben, je nachdem sie als Salz oder in freiem Zustande vorhanden ist.

In dieser Hinsicht will ich noch bemerken, daß das Nitrosophenylhydroxylamin, wie Bamberger[2]) gefunden hat, sowohl durch direkte Einwirkung von Diazomethan wie auch durch Einwirkung von Methyljodid auf die Natrium- oder Silbersalze einen identischen Methylester liefert, der seinerseits durch Reduktion mit Aluminiumamalgam den Methylester des Diazobenzols gibt. Diese Tatsache bestätigt nach meiner Ansicht aufs neue die von mir vorgeschlagene Formel:

$$C_6H_5 . N{=}N(OH)$$
$$\|$$
$$O$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . N{=}N(OCH_3)$$
$$\|$$
$$O$$
$$\downarrow$$
$$C_6H_5 . N{=}N(OCH_3)$$

---

so bemerkt man, daß sie alle mehrfache Bindungen (doppelte und dreifache) zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, zwischen Stickstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Kohlenstoff u. s. w. enthalten. Das Hydroxylamin würde deshalb als ein Reagens auf mehrfache Bindungen anzusehen sein. Die Reaktion verläuft zweifellos auf dieselbe Weise in allen Fällen: in einer ersten Phase tritt Addition an die mehrfache Bindung ein. In einer zweiten Phase tritt Wasser aus, während sich Oxim, Nitrosohydroxylamin u. s. w. bilden. Wenn jedoch die mehrfache Bindung Kohlenstoff und Stickstoff oder auch Kohlenstoff und Kohlenstoff vereinigt, so bleibt die Reaktion bei der ersten Phase stehen, indem sich Aminoxime und Hydroxylamine bilden.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1553.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 574.

Die von anderen aufgestellte Strukturformel

$$C_6H_5N.NO$$
$$|$$
$$(OCH_3)$$

erklärt diesen Uebergang nicht genügend.

Die neue Reaktion bietet ein anderes Beispiel für ein analoges Verhalten einiger Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Es genügt der Hinweis, daß die Aldehyde mit Hydroxylamin Aldoxime geben, ebenso wie die Nitrosoderivate sich in Diazohydrate umwandeln:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.CH:O} \longrightarrow \underset{\text{Aldoxim}}{R.CH:NOH}$$

$$\underset{\text{Nitrosoderivat}}{R.N:O} \longrightarrow \underset{\text{Diazohydrat}}{R.N:NOH}$$

In vollkommen entsprechender Weise liefern die Karboxylsäuren und die Nitroderivate Hydroxamsäuren bezw. Nitrosohydroxylamine:

$$\underset{\text{Säure}}{R.C\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Hydroxamsäure}}{R.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}}$$

$$\underset{\text{Nitroderivat}}{R.N\begin{matrix}O\\O\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{Nitrosohydroxylamin}}{R.N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}}$$

Diese Analogie im Verhalten führt natürlich dazu, auch eine Analogie im Mechanismus anzunehmen, nach dem sich solche Reaktionen vollziehen. Der Bildung der Oxime und der Hydroxamsäuren geht ohne Zweifel eine Addition von Hydroxylamin an die Karbonylgruppe voraus:

$$>CO + NH_2(OH) \longrightarrow >C<\begin{matrix}NH(OH)\\OH\end{matrix} \longrightarrow >C:NOH$$

Man ist daher berechtigt anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroso- und Nitroderivate ein analoger Vorgang eintritt:

$$R.NO + NH_2(OH) \longrightarrow R.N<\begin{matrix}NH(OH)\\OH\end{matrix} \longrightarrow R.N:NOH$$

Für den Fall der Nitroderivate kann man durch diese Hypothese eine Menge anderer Reaktionen erklären, welche diese Substanzen bieten, und die bis jetzt völlig dunkel waren. Es ist z. B. bekannt, daß manche aromatische Nitroderivate sich in Alkali mit charak-

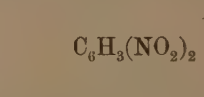
teristischer Farbe lösen; so hat V. Meyer gefunden, daß die alkalischen Lösungen des symmetrischen Trinitrobenzols intensiv rosa gefärbt sind. Aus einer solchen Lösung, die Methylalkohol enthielt, konnte Lobry de Bruyn ein Salz abscheiden, dem er die Struktur zuschreibt:

$$C_6H_3(NO_2)_3 + KO \cdot CH_3 + {}^1/_2H_2O.$$

Viktor Meyer[1]) nahm hingegen an, daß ein Methinwasserstoff des aromatischen Kernes durch Metall ersetzt wird, und erteilte demselben Salze die Formel:

$$C_6H_2K(NO_2)_3 + HO \cdot CH_3 + {}^1/_2H_2O.$$

Nach meiner Ansicht[2]) würde das fragliche Salz von einem Additionsprodukt des Alkoholates an eine Nitrogruppe herstammen, z. B.



Diese Annahme steht auch in gutem Einklang mit den Ergebnissen der jüngst von Bruni[3]) ausgeführten Untersuchungen über einige Lösungen der Nitroderivate und hat eine bemerkenswerte Bestätigung durch die Forschungen von Hantzsch und Rinckenberger[4]) erhalten, welche die von mir über den Gegenstand veröffentlichten Arbeiten[5]) noch nicht kannten. Die Bildung solcher intermediären Additionsprodukte erlaubt auch andere Umwandlungen der Nitroderivate zu erklären, von denen Meisenheimer[6]) kürzlich einige entdeckt hat.

2. Das Paranitrotoluol verhält sich ebenso wie das Nitrobenzol.

3. Das α-Nitronaphtalin liefert bei derselben Behandlung eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Nitrosonaphtalinhydroxylamins hat:

$$C_{10}H_8N_2O_2,$$

aber ganz andere Eigenschaften besitzt, als dieser Körperklasse eigen sind: in Wirklichkeit ist sie identisch mit dem 1-4-Nitronaphtylamin

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 849.

[2]) A. Angeli, Gazzetta Chimica **27** (II), 357.

[3]) Bruni und Berti, Gazzetta Chimica **30** (II), 76 und 317; Bruni und Sala, Rend. Società chimica di Roma II, 63 [1904].

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3137.

[5]) Gazzetta Chimica **27** (II), 357.

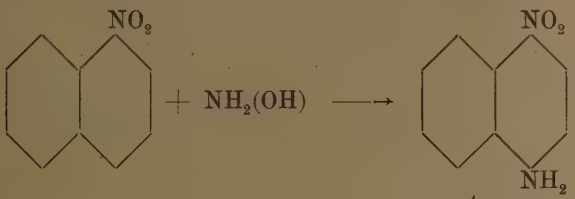
[6]) Liebigs Ann. **323**, 207.

und stellt wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des Nitrosohydroxylamins dar, das sich in einer ersten Phase gebildet hat:

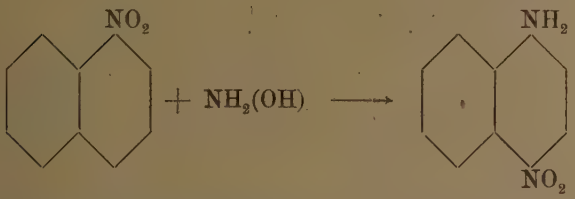
$$C_{10}H_7 . N_2O_2H = C_{10}H_6(NO_2)(NH_2).$$

Die von mir entdeckte Reaktion wurde kürzlich durch Meisenheimer und Patzig[1]) auf einige andere Nitroverbindungen ausgedehnt.

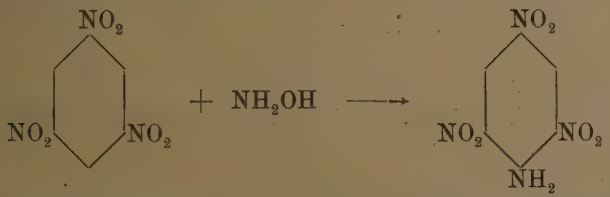
Augenscheinlich sind zwei Möglichkeiten vorhanden:



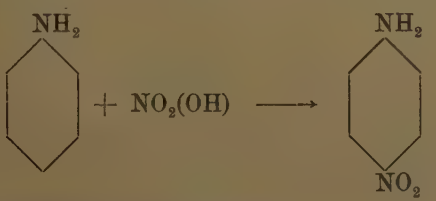
oder



Man muß jedoch die erste annehmen, da Trinitrobenzol bei Einwirkung von Hydroxylamin Pikramid liefert:



Diese Umwandlung (die an den Beckmannschen Stellungswechsel entfernt erinnert) erscheint gewissermaßen als die Umkehrung jener Umsetzung, durch die aus den Aminoverbindungen und Salpetersäure (auf dem Wege über die Nitramine) die Aminonitroderivate erhalten werden:



[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 2534.

Ester der Salpetersäure[1]).

Auch die Nitrate der Alkohole enthalten in ihrem Molekül die Gruppe NO_2 und reagieren deshalb mit Hydroxylamin in analoger Weise wie die zuerst studierten aromatischen Verbindungen:

$R.NO_2$	$RO.NO_2$
Nitroderivat	Alkylnitrat

Für diese Untersuchungen wurden Aethyl-, Methyl-, Isoamylnitrat und auch Nitroglyzerin verwendet. Abgesehen von den etwas verschiedenen Ausbeuten reagieren alle in derselben Weise; aber ich gab fast immer dem Aethylnitrat den Vorzug, weil es leicht im Handel zu haben ist und zu reineren Produkten führt.

1. Salz $Na_2N_2O_3$. — Man verfährt wie beim Nitrobenzol; natürlich muß man in diesem Falle ein Atom Natrium mehr nehmen. Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von drei Atomen Natrium in absolutem Alkohol fügt man eine siedende alkoholische Lösung von einem Molekül Hydroxylaminchlorid. Das entstandene Natriumchlorid wird sofort mit der Saugpumpe abfiltriert und zu der erhaltenen klaren Flüssigkeit ein Molekül Aethylnitrat gegeben. Wenn nötig, kühlt man, indem man das Reaktionsgefäß in Wasser taucht. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein weißes Pulver aus, das sich mit der Zeit vermehrt. Nach einigen Stunden sammelt man auf dem Filter, wäscht mit Alkohol und mit Aether und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Man erhält so ein kristallinisches, schneeweißes Pulver, das großenteils aus dem Salze

$$Na_2N_2O_3$$

besteht.

In Alkohol ist es unlöslich; in Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösungen sind unbeständig; deshalb konnte man es auf keine Weise reinigen.

Die wäßrige Lösung des Salzes reduziert in der Kälte Silbernitrat und weniger rasch auch Fehlingsche Lösung; beim Ansäuern entweicht stürmisch Stickoxyd; beim Erwärmen zersetzen sich die wäßrigen Lösungen unter Entwicklung von Stickoxydul[2]).

---

[1]) A. Angeli, Rend. Lincei [1896] **5**, 1. Halbjahr, S. 120; Gazzetta Chimica **26** (2), S. 17; Chemikerzeitung 1896, S. 176.

[2]) Das Natriumsalz reagiert stark alkalisch, wahrscheinlich weil es in wäßriger Lösung zum Teil Hydrolyse erleidet. Diese Tatsache deutet darauf hin.

Mit Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung oxydiert sich das Salz zu Nitrit.

Gemischt mit Schwefel, Kohle, Schwefelantimon explodiert es beim Berühren mit einem brennenden Zündholz mit großer Gewalt; das Gemisch mit rotem Phosphor detoniert auch durch Schlag. Sehr wahrscheinlich steht dies Verhalten zu einer anderen Tatsache in Beziehung, die ich zum ersten Male vor einigen Jahren hervorgehoben habe, und welche sich auf die Unterschiede bezieht, die zwischen den explosiven Gemischen bestehen, die Nitrate und Nitrite enthalten[1]).

Das Salz ist sehr giftig.

Die Bildungsweise des neuen Salzes ist analog der des Natriumsalzes von Nitrosophenylhydroxylamin, das früher studiert wurde[2]); der einzige Unterschied liegt in der Tatsache, daß der Alkoholrest des Salpetersäureesters durch das anwesende Alkali verseift wird:

$$C_6H_5NO_2 + H_2N.OH = C_6H_5.N_2O_2H + H_2O$$
$$(C_2H_5O).NO_2 + H_2N.OH = HO.N_2O_2H + C_2H_5.OH$$

Die wahrscheinlichste Strukturformel wird deshalb jener entsprechen, die oben für das Salz des Nitrosophenylhydroxylamins festgestellt wurde:

$$(OH)N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}, \quad C_6H_5.N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}$$

Der sehr unbeständigen freien Säure wird die andere Formel zukommen:

$$(NO)N<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

derzufolge sie als das Nitrosamin des Dioxyammoniaks anzusehen wäre.

Nach der ersten Formel leitete sich das Salz vom Oxim der

---

daß die Nitrohydroxylaminsäure, gleich wie die untersalpetrige Säure, schwach ist; indessen hat die Leichtigkeit, mit der sie sich zersetzt, noch nicht gestattet, direkt ihre Affinitätskonstante zu bestimmen. Aus demselben Grunde und auch wegen der leichten Zersetzlichkeit der Lösungen des Natriumsalzes war es bis jetzt nicht möglich, den Grad der Hydrolyse des Salzes zu messen. Die alkalische Reaktion könnte vielleicht auch von der Zersetzung einer kleinen Menge des Salzes herrühren:

$$2Na_2N_2O_3 + H_2O = 2NaNO_2 + N_2O + 2NaOH.$$

Wenn diese (nicht umkehrbare) Umwandlung sich auch nur in ganz geringem Maße vollzieht, so genügt dies augenscheinlich schon, um die Flüssigkeit stark alkalisch zu machen.

[1]) A. Angeli, Rend. Lincei [1894] **3**, 1. Halbjahr, S. 510; Chemikerzeitung 1897, S. 893.

[2]) Beccari und Rimini, Annali di Chimica e Farmacologia **22** [1896].

Salpetersäure ab, das die tautomere Form des Nitrohydroxylamins darstellt:

$HO.NH.NO_2$	$HON:NOOH$
Nitrohydroxylamin	Oxim der Salpetersäure
$C_6H_5.CH_2.NO_2$	$C_6H_5CH:NOOH$
Phenylnitromethan	Isophenylnitromethan

und die beiden würden sich zueinander wie Nitroverbindung und Isonitroderivat verhalten.

Aus diesem Grunde können die neuen Salze als Derivate des Nitrohydroxylamins oder auch der Nitrohydroxylaminsäure angesehen werden; ihre Umwandlungen werden, wie man im folgenden sehen wird, besser durch die jetzt festgestellte Strukturformel erklärt.

Auch bei der Bildung dieser Salze kann man annehmen, daß in einer ersten Phase das Natriumalkoholat an die Gruppe NO_2 des Alkylnitrats addiert wird. Die beschriebene Reaktion bietet also eine neue Methode, um Isonitroderivate (Nitrosäuren) herzustellen und kann, wie später gezeigt wird, in vielen anderen Fällen mit Vorteil angewandt werden.

2. Nebenreaktionen. — Die Ausbeute an dem Salze $Na_2N_2O_3$ erreicht etwa 50 % der Theorie; obwohl wir die Bedingungen der Reaktion vielfach änderten, konnten wir bis jetzt nicht zu besseren Ergebnissen gelangen. Es ist nicht schwer zu ersehen, welchen Ursachen diese Verminderung der Ausbeute zuzuschreiben ist, indem man unter den recht zahlreichen Reaktionen, die möglich sind, die wahrscheinlichsten prüft, die zwischen den drei an der Reaktion teilnehmenden Substanzen:

Hydroxylamin,
Aethylnitrat,
Natriumäthylat

verlaufen können.

Es ist bekannt, daß das Aethylnitrat durch Einwirkung von Natriumalkoholat die normale Verseifung erfahren kann, wobei Natriumnitrat entsteht, und dieser Teil des Salpetersäureesters geht verloren, weil die Alkalinitrate auf Hydroxylamin nicht einwirken; das Aethylnitrat kann jedoch auch mit Natriumalkoholat in der Weise reagieren, daß Natriumnitrit und Acetaldehyd gebildet werden. Der Acetaldehyd kann seinerseits mit dem anwesenden Hydroxylamin das entsprechende Oxim bilden. Als Nebenprodukte finden sich wirklich Natriumnitrat und -nitrit und das Oxim des Acetaldehyds. Wendet

man die Nitrate anderer Alkohole an, so gelangt man natürlich zu den Oximen der ihnen entsprechenden Aldehyde.

3. Andere Salze der Säure $H_2N_2O_3$[1]). Das Kaliumsalz

$$K_2N_2O_3$$

kann leicht hergestellt werden, indem man Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumalkoholat einwirken läßt. Aber anstatt das Kalium in Alkohol zu lösen, ist es in diesem Falle vorzuziehen, eine Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol anzuwenden.

Die anderen wenig löslichen Salze können durch doppelte Umsetzung erhalten werden; bis jetzt wurden die folgenden dargestellt:

die Baryumsalze:

$$BaN_2O_3,\ H_2O;\ BaN_2O_3,$$

die Strontiumsalze:

$$SrN_2O_3,\ 1\tfrac{1}{2}H_2O;\ SrN_2O_3,\ H_2O,$$

die Calciumsalze:

$$CaN_2O_3,\ 3\tfrac{1}{2}H_2O;\ CaN_2O_3,\ \tfrac{1}{2}H_2O,$$

die Kadmiumsalze:

$$CdN_2O_3,\ H_2O;\ CdN_2O_3,$$

das Bleisalz:

$$PbN_2O_3,$$

das Cersalz:

$$Ce_2(N_2O_3)_3,\ Ce(OH)_3.$$

4. Verhalten der Salze. — Für die folgenden Reaktionen ist das Natriumsalz vorzuziehen, weil es in Wasser löslich und auch am leichtesten zugänglich ist. Uebrigens zeigen alle Salze den gleichen Charakter.

a) Einwirkung von Säuren. — Wie schon angedeutet wurde, werden die Lösungen des Natriumsalzes durch Säuren sofort zersetzt, indem stürmisch Stickoxyd entweicht; augenscheinlich ist die in Freiheit gesetzte Säure sehr unbeständig und spaltet sich schnell annähernd quantitativ nach der Gleichung:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O.$$

Nach dieser Seite hin verhält sich das Natriumsalz analog wie die Salze der Kohlensäure und der schwefligen Säure, welche sich in freiem Zustande auch

$$N_2O{<}^{OH}_{OH} \qquad SO{<}^{OH}_{OH} \qquad CO{<}^{OH}_{OH}$$

[1]) F. Angelico und S. Fanara, Gazzetta Chimica **31** (II), S. 15.

in Wasser und in das entsprechende Anhydrid zersetzen. Es ist interessant darauf hinzuweisen, daß das Stickoxyd das Anhydrid der Säure $H_2N_2O_3$ darstellt, welche deshalb die Lücke ausfüllt, die zwischen der untersalpetrigen und der salpetrigen Säure vorhanden ist:

N_2O	$N_2O_2H_2$
$NO\,(N_2O_2)$	$N_2O_3H_2$
N_2O_3	NO_3H
N_2O_4	$NO_2H,\ NO_3H$
N_2O_5	NO_3H

Obwohl die Dampfdichte dazu führt, dem Stickoxyd die einfache Formel zu erteilen, so verhält sich doch diese Substanz in der Mehrzahl ihrer Reaktionen so, wie wenn ihr die verdoppelte Formel

$$N_2O_2$$

zukäme, in der die Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind. Es ist tatsächlich bekannt, daß man aus den Additionsprodukten von Stickoxyd mit den Alkalisulfiten Hydrazin erhalten kann, und daß aus den Reaktionsprodukten desselben (Isonitramin oder Nitrosohydroxylamin) mit Aceton oder auch mit Zinkäthyl oder Phenylmagnesiumbromid leicht Diazoverbindungen und Hydrazine hergestellt werden.

b) Einwirkung von Wärme. — Das Natriumsalz schmilzt beim Erwärmen zu einer grünlich gefärbten Flüssigkeit, die aus einem Gemische von Natriumnitrit und Hyponitrit besteht, welche sich mittels der Silbersalze leicht trennen lassen.

Diese Spaltung kann man durch das Schema darstellen:

$$\begin{matrix} NaON : NO_2Na \\ NaON : NO_2Na \end{matrix} = \begin{matrix} NONa \\ \| \\ NONa \end{matrix} + 2NaNO_2;$$

sie bietet, wie jeder sieht, eine große Analogie mit der Zersetzung des Natriumnitrats in Sauerstoff und Nitrit, die gleichfalls durch Wärme bewirkt wird:

$$\begin{matrix} O : NO_2Na \\ O : NO_2Na \end{matrix} = \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} + 2NaNO_2$$

und mit der Zersetzung[1]):

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH : NO_2Na \\ C_6H_5 . CH : NO_2Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . CH \end{matrix} + 2NaNO_2.$$

[1]) W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1195.

c) Einwirkung von Wasser. — Die wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes zersetzen sich schon in der Kälte langsam unter Entwicklung von Stickoxydul; in der Wärme wird die Reaktion stürmisch und man findet in der zurückbleibenden Flüssigkeit eine Nitritmenge, die der Hälfte des ganzen Stickstoffs entspricht. Augenscheinlich verläuft die Reaktion wie im vorhergehenden Falle und das Stickoxydul stammt aus der Zersetzung des zunächst gebildeten Hyponitrits:

$$\begin{matrix} NaON : NO_2Na \\ NaON : NO_2Na \end{matrix} + H_2O = N_2O + 2\,NaNO_2 + 2\,NaOH$$

Viel langsamer zersetzen sich konzentrierte Lösungen und die Zersetzung wird durch die Gegenwart anderer leicht löslicher Natriumsalze merklich verlangsamt. Auch andere Salze, z. B. die des Kaliums, üben, wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, beinahe denselben verzögernden Einfluß aus.

d) Einwirkung von Silbersalzen. — Es wurde schon gesagt, daß die Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat sofort reduziert. Man beobachtet die Erscheinung besser, wenn man Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung des Salzes zufügt, die mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt ist. Hierbei bildet sich zunächst ein reichlicher gelber Niederschlag, der ganz das Aussehen von Silberhyponitrit hat; augenscheinlich handelt es sich um das Salz:

$$Ag_2N_2O_3,$$

das sich kurze Zeit unverändert hält, wenn man für Kühlung mit Eis Sorge trägt. Aber nach einigen Minuten beginnt die Zersetzung; die gelbe Farbe geht in Grau und in Schwarz über und gleichzeitig entwickeln sich merkliche Mengen von Stickoxyd. Filtriert man das Silber ab, so findet man in der Flüssigkeit Silbernitrit; diese Zersetzung verläuft also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$Ag_2N_2O_3 = AgNO_2 + Ag + NO.$$

Ebenso verhalten sich auch die Salzlösungen anderer Metalle, die leicht reduzierbar sind oder eine kleine elektrolytische Lösungstension haben.

e) Einwirkungen von Verbindungen mit Aldehydcharakter. — Fügt man zu einer Lösung des Natriumsalzes einen in Wasser löslichen Aldehyd, so bemerkt man eine starke Erwärmung; wendet man z. B. Acetaldehyd an, so bilden sich hierbei Natriumnitrit und das Natriumsalz der Acethydroxamsäure, die man sich durch

Addition eines Moleküls Acetaldehyd an die Gruppe NOH entstanden denken kann:

$$CH_3 . COH + NOH = CH_3 . C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$$

Auch die wahren Nitrosoderivate, deren Verhalten sehr an das der Aldehyde erinnert, reagieren analog und erzeugen Nitrosohydroxylamine, die mit den auf andere Weise hergestellten identisch sind:

$$R . NO + NOH = R . N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}$$

Der Versuch hat gezeigt, daß in diesen Fällen der Zerfall der Säure (in Form des Natriumsalzes) quantitativ nach der Gleichung verläuft:

$$H_2N_2O_3 = HNO_2 + HNO.$$

So wird noch einmal die für das Natriumsalz oben aufgestellte Strukturformel gerechtfertigt:

$$\begin{matrix}NONa\\\|\\NO_2Na\end{matrix}$$

nach der die Nitrohydroxylaminsäure als ein Oxydationsprodukt der untersalpetrigen Säure und umgekehrt als ein Reduktionsprodukt der salpetrigen Säure angesehen werden kann.

Die untersalpetrige Säure enthält die beiden Stickstoffatome direkt aneinander gebunden; die salpetrige Säure beträgt sich in der Mehrzahl der Fälle gemäß der einfachen Formel:

$$HNO_2.$$

Es gibt jedoch einige Reaktionen, die zu der Annahme führen könnten, daß die salpetrige Säure (und das Nitrosylchlorid) besonders bei niederer Temperatur auch der verdoppelten Formel[1]) entspricht. Es genügt in dieser Hinsicht an die Verbindungen zu erinnern, die Baeyer Dinitrosoderivate genannt hat:

$$—C . N_2O_2 . C—,$$

in denen die beiden Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind, weil bei der Behandlung mit Mineralsäuren Dinitrosylsäuren entstehen:

$$—C . N_2O_2H,$$

welche dieselbe Struktur wie die sogenannten Nitrosohydroxylamine besitzen. Derart würden die untersalpetrige Säure, die Nitrohydroxylaminsäure und die bimolekulare salpetrige Säure die Reihe bilden:

[1]) Auch andere Verbindungen des Stickstoffs können sich analog verhalten, wie ein Hinweis auf das Hypoazotid, das Stickstoffdioxyd und einige Nitrosoderivate zeigt.

$$\begin{matrix}\{NOH\\\{NOH\end{matrix}\qquad\begin{matrix}\{NOH\\\{NO_2H\end{matrix}\qquad\begin{matrix}\{NO_2H\\\{NO_2H\end{matrix}$$

deren Glieder bemerkenswerte Unterschiede voneinander aufweisen, vor allem in der verschiedenen Festigkeit, mit welcher die beiden Stickstoffatome verbunden sind. In der untersalpetrigen Säure sind sie am festesten verbunden; die Säure verliert nur ein Atom Wasser und gibt Stickoxydul; die Nitrohydroxylaminsäure spaltet sich leicht in salpetrige Säure und in die Gruppe NOH; die salpetrige Säure dagegen verhält sich, als wenn ihr die einfache Formel zukäme, und reagiert nur in Ausnahmefällen nach der bimolekularen Formel.

5. Andere Spaltungen. — Die Hydroxamsäuren, die man durch die früher beschriebene Reaktion erhält:

$$(\alpha)\qquad \begin{matrix}NOH\\\|\\NO_2H\end{matrix} + R.COH = \begin{matrix}NOH\\\|\\R.C.OH\end{matrix} + \mathbf{NO_2H}$$

werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Hydroxylamin und in die dem verwendeten Aldehyd entsprechende Säure gespalten:

$$(\beta)\qquad \begin{matrix}NOH\\\|\\R.C.OH\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}O\\\|\\R.C.OH\end{matrix} + \mathbf{NH_2.OH}$$

Diese beiden Umwandlungen bieten zusammengefaßt ein besonderes Interesse, weil man durch ihre Vermittelung indirekt eine neue Spaltung der Nitrohydroxylaminsäure bewirken kann, die als die Umkehrung ihrer Bildung anzusehen ist. Während nämlich die organischen und anorganischen Hydroxamsäuren im allgemeinen durch Einwirkung von verdünnten Säuren in Hydroxylamin und in die entsprechende Säure gespalten werden können, ist dies im Falle der Nitrohydroxylaminsäure nicht möglich, weil sie, wie man gesehen hat, sofort ein Molekül Wasser verliert:

$$H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$$

und Stickoxyd gibt.

Daß zuerst Spaltung in Salpetersäure und Hydroxylamin eintritt, kann man nicht annehmen, weil das Nitrat dieser Base in wäßriger Lösung beständig ist.

Addiert man dagegen (α) und (β) und setzt

$$R.COOH = R.COH + O,$$

so folgt daraus die neue Beziehung:

$$H_2N_2O_3 + H_2O = NO_2H + O + NH_2OH.$$

Sowie Hydrolyse der Hydroxamsäure eingetreten ist (β), hat sich das Sauerstoffatom, das zur salpetrigen Säure wandern müßte, um sie in Salpetersäure zu verwandeln, an den Aldehyd geheftet und die entsprechende Säure gebildet. Der Zerfall der Nitrohydroxylaminsäure in Substanzen, die zu ihrer Herstellung gedient haben, Hydroxylamin und salpetrige Säure, kann also, wenn er auch indirekt ist, doch als vollständig angesehen werden.

Fassen wir zusammen, so ergibt sich, daß es bis jetzt möglich gewesen ist, die Nitrohydroxylaminsäure auf sechs verschiedene Arten zu spalten, die wir zur größeren Klarheit alle auf die freie Säure beziehen wollen:

(1) $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$
(2) $H_2N_2O_3 = NO_2H + NOH$
(3) $H_2N_2O_3 = NO_2H + NO + H$
(4) $H_2N_2O_3 + H_2O = NO_2H + O + NH_2OH$
(5) $2H_2N_2O_3 = 2NO_2H + (NOH)_2$
(6) $2H_2N_2O_3 = 2NO_2H + N_2O + H_2O$

(1) bezieht sich auf die freie Säure, (3) auf das Silbersalz, (2), (5), (6) auf das Natriumsalz.

Diese Umwandlungen verlaufen alle mit der größten Leichtigkeit, sie können fast immer im Reagenzglas ausgeführt werden und eignen sich auch sehr gut als Vorlesungsversuche.

Der Versuch, Nitrohydroxylaminsäure darzustellen, indem man Nitrite auf Hydroxamsäuren einwirken ließ:

$$R.C(OH):NOH + NOOH = NOH.NOOH + R.COH,$$

hatte keinen guten Erfolg, weil die Gruppe NOH an Kohlenstoff erheblich fester als an andere Elemente gebunden ist. Dies erklärt, warum bis jetzt auch die direkten Versuche, die durch das Schema (Austausch der Gruppe NOH zwischen zwei Aldehyden)

$$R'.C(OH):NOH + R''.COH \rightleftarrows R'.COH + R''.C(OH):NOH$$

ausgedrückte Umwandlung zu verwirklichen, fruchtlos geblieben sind.

Da die Aldehyde einerseits und die Hydroxamsäuren anderseits Reaktionen zeigen, die zum großen Teil ihnen gemeinsam sind, und die deshalb nicht gestatten, sie leicht zu unterscheiden, so wurden zu diesen Versuchen Hydroxamsäuren ausgewählt, die Aldehyde liefern könnten, welche leicht durch andere Eigenschaften und in diesem Falle vor allem durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen gewesen

wären; aber als man Benzhydroxamsäure und Piperonylhydroxamsäure mit Formaldehyd oder Acetaldehyd behandelte, war es nicht möglich, den Bittermandelgeruch (Benzaldehyd) oder den des Heliotrops (Piperonal) wahrzunehmen.

B. Anilin und Aethylnitrat.

Wenn die Reaktion zwischen Hydroxylamin und Aethylnitrat richtig gedeutet wurde, so ist es klar, daß ein analoger Vorgang verlaufen muß, wenn an Stelle von Hydroxylamin irgend ein anderes primäres Amin angewendet wird. Mit den aliphatischen Aminen verläuft eine Umsetzung außerordentlich langsam; deshalb gaben wir dem Anilin den Vorzug. Zu der Lösung äquimolekularer Mengen von Anilin und Aethylnitrat in absolutem Aether wurde Natriumdraht zugesetzt; das Metall löst sich langsam unter schwacher Gasentwicklung, und nach einiger Zeit bildet sich ein weißliches Pulver, das mit Aether gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Beim Erhitzen explodiert es. Es ist sehr löslich in Wasser, die Lösung gibt mit Baryumchlorid eine weiße Fällung, die durch kochendes Wasser gereinigt wird. Beim Abkühlen scheidet sich dann das Baryumsalz in großen glänzenden Blättchen ab, die mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt werden. Man erhält so farblose Kristalle, die bei 46° schmelzen und die sich am Lichte leicht bräunen. Die Substanz ist identisch mit Phenylnitramin (Diazobenzolsäure)

$$C_6H_5 . N : NOOH,$$

das zuerst von E. Bamberger[1]) durch Oxydation von Diazobenzol dargestellt wurde:

$$C_6H_5 . N_2(OH) + O = C_6H_5 . N_2O_2H.$$

---

[1]) Wie derselbe Autor gefunden hat, liefern die Aldoxime durch Oxydation Nitrosäuren

$$R . CH : N(OH) + O = R . CH : N(OH) \quad (=O)$$

und Hydroxamsäuren:

$$R . CH : N(OH) + O = R . C(OH) : N(OH)$$

Deshalb läßt sich erwarten, daß bei der Oxydation des Diazobenzolhydrats, zusammen mit Phenylnitramin, sich auch Nitrosophenylhydroxylamin bildet:

$$R . N : N(OH) + O = R . N(O) : N(OH)$$

Vermittels der von mir entdeckten Reaktion gelangt man direkt zum Natriumsalz [1]):

$$C_6H_5 . NH_2 + O{=}N(OC_2H_5) = C_6H_5 . N{=}N(OH) + C_2H_5 . OH$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\quad O$$

Auf diese Weise wurde auch bewiesen, daß Nitrosophenylhydroxylamin und Diazobenzolsäure in Form ihrer Salze sich voneinander durch die verschiedene Stellung unterscheiden, die das Sauerstoffatom im Diazobenzolhydrat, von dem man sie sich hergeleitet denken kann, eingenommen hat:

$$C_6H_5 . N{=}N . (OH) \qquad\qquad C_6H_5 . N{=}N . (OH)$$
$$\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

Diese beiden Substanzen liefern in freiem Zustande durch Einwirkung von Diazomethan die beiden isomeren Ester

$$C_6H_5 . N{=}N . (OCH_3) \qquad\qquad C_6H_5N{=}N . (OCH_3)$$
$$\quad \| \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\quad O \qquad\qquad\qquad\qquad\quad O$$

C. Anilin und Nitrobenzol.

Da sich in den vorher studierten Fällen die Reaktion zwischen den Gruppen NO_2 und NH_2 vollzieht, so ist klar, daß unter gleichen Bedingungen das Nitrobenzol in derselben Weise auch auf Anilin wirken mußte. Die Einwirkung der aromatischen Nitroverbindungen auf die entsprechenden Aminoderivate, in Gegenwart von kaustischer Soda bei höherer Temperatur, war schon Gegenstand einiger interessanter Untersuchungen von Wohl [2]); dieser Forscher gelangte auf solchem Wege zu komplexeren Verbindungen, die nicht in sehr einfacher Beziehung zu den ursprünglichen Substanzen standen.

Aus diesem Grunde habe ich es vorgezogen, ebenso wie in den vorhergehenden Fällen zu arbeiten: ich habe Anilin auf Nitrobenzol in ätherischer Lösung in Gegenwart von Natriumdraht einwirken lassen. Auch wenn man mit Eis kühlt, verläuft die Reaktion sehr rasch [3])

---

[1]) Es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß vor einigen Jahren die Salpetersäureester auch angewandt wurden, um in Amine Alkoholreste einzuführen:

$$R . NH_2 + R' . NO_3 = R . NH . R' + HNO_3.$$

Die Methode wurde in der Folge verlassen, weil manchmal Explosionen auftraten.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2442.

[3]) Die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Lösung von Nitrobenzol in wasserfreiem Aether verläuft außerordentlich langsam. Nach Julius

und man erhält nach kurzer Zeit ein Salz, das sich an der Luft von selbst entzündet und aus diesem Grunde nicht gereinigt und analysiert werden konnte [1]). Es wurde mit viel wasserfreiem Aether gewaschen.

Durch Einwirkung von Wasser erhält man ein braungefärbtes Oel, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert und sich leicht zersetzt unter Bildung von Anilin, Nitrobenzol und Azoxybenzol.

Dieses Verhalten wird erklärt, wenn man annimmt, daß das Natriumsalz die Struktur hat:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \cdot Na \\ \quad\quad | \\ C_6H_5 \cdot NOONa \end{array}$$

welche einem Aldolkondensationsprodukt zwischen Anilin und Nitrobenzol entspricht:

$$C_6H_5 \cdot NO_2 + C_6H_5 \cdot NH_2 = \begin{array}{l} C_6H_5 \cdot N \cdot (OH) \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\

Tabelle wollen wir die wichtigsten Fälle vereinigen, auf welche wir ihn bisher ausgedehnt haben:

(1) $(HO).NH_2 + NO_2.C_6H_5 = HO(N_2O)C_6H_5 + H_2O$
(2) $(HO).NH_2 + NO_2.OC_2H_5 = HO(N_2O)OH + C_2H_6O$
(3) $C_6H_5.NH_2 + NO_2.OC_2H_5 = C_6H_5(N_2O)OH + C_2H_6O$
(4) $C_6H_5.NH_2 + NO_2.C_6H_5 = C_6H_5(N_2O)C_6H_5 + H_2O$

Wie schon gesagt wurde, führen (1) und (3) zu isomeren und nicht identischen Produkten.

§ 2.

Die Gruppe NOH und das Dioxyammoniak.

Die Gruppe NOH, die sich von der Nitrohydroxylaminsäure abspaltet und sich mit solcher Leichtigkeit an Aldehyde und an Nitrosoderivate anlagert, wird der Kürze halber auch Nitrosyl genannt.

Nach unserer Betrachtungsweise würde diese Gruppe gleichsam als ein zweiwertiges Element funktionieren; die bis jetzt studierten Reaktionen gaben davon einige Beispiele:

$$\underset{\text{Aldehyd}}{R.COH} + NOH = R.\underset{\underset{NOH}{\|}}{C(OH)}$$

Hydroxamsäure

$$\underset{\text{Nitrosoderivat}}{R.NO} + NOH = R.\underset{\underset{NOH}{\|}}{NO}$$

Nitrosohydroxylamin

$$\underset{\text{Nitrosyl}}{HNO} + NOH = \underset{\text{Untersalpetrige Säure}}{HON:NOH}$$

welche ein vollkommenes Gegenbild in den entsprechenden Derivaten finden, die z. B. der Sauerstoff liefert:

$$R.COH + O = R.\underset{\underset{O}{\|}}{C(OH)}$$

Säure

$$R.NO + O = R.\underset{\underset{O}{\|}}{NO}$$

Nitroderivat

$$\underset{\text{Sauerstoffatom}}{O} + O = \underset{\text{Sauerstoffmolekül}}{O_2}$$

Was die Struktur des Nitrosyls anlangt, so würden die beschriebenen Reaktionen auf den ersten Blick dazu führen, ihm die Formel

$$N(OH)$$

zuzuschreiben, in welcher der Stickstoff einwertig auftreten würde; aber das Studium anderer Umwandlungen und eine aufmerksamere Prüfung der Tatsachen machen es viel wahrscheinlicher, daß das Nitrosyl als das Anhydrid des Dioxyammoniaks

$$NH(OH)_2$$

anzusehen ist, das sozusagen die unterphosphorige Säure der Stickstoffreihe darstellt:

$$NH(OH)_2 = O:NH + H_2O.$$

Diese Annahme wird auch durch die Tatsache bekräftigt, daß es durch Oxydation des Hydroxylamins mit Caroscher Säure möglich war, eine Lösung zu erhalten:

$$(HO)NH_2 \longrightarrow (HO)NH(OH) \longrightarrow ONH,$$

die nach Behandlung mit Aldehyden in ausgeprägter Weise die Reaktionen der Hydroxamsäuren liefert. Daß die Bildung der Hydroxamsäure in diesem Falle Nebenreaktionen zu verdanken sei, z. B. der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aldehyd (Bildung von Oxim) und darauffolgender Oxydation [1]), ist nicht anzunehmen, weil die Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit den Aldehyden die Reaktionen der Hydroxamsäuren gab, Fehlingsche Lösung nicht reduzierte (Abwesenheit von Hydroxylamin), während sie anderseits in der Wärme ammoniakalisches Silbernitrat reduziert, wie die Hypophosphite es tun.

Zieht man die Flüssigkeit mit Aether aus und behandelt dann den Auszug mit Aldehyden u. s. w., so bekommt man nicht die Reaktionen der Hydroxamsäuren; die Verbindung geht also nicht in den Aether über. Die Oxydation des Hydroxylamins mit Caroscher Säure verläuft also analog, wie Bamberger [2]) im Falle der primären organischen Amine gefunden hat, welche mit diesem Reagens Hydroxylamine liefern:

$$R.NH_2 \longrightarrow R.NH(OH).$$

Seit einiger Zeit ist bekannt [3]), daß auch die unterphosphorige Säure sich an die Aldehyde anlagert und die Produkte liefert:

$$R.COH + PH(OH)_2 = R.CH\!<\!\begin{matrix}P(OH)_2\\(OH)\end{matrix}$$

[1]) Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1781.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1676.
[3]) Ville, Compt. rend. **109**, 71 u. f.

welche als Hydrate der Hydroxamsäuren der Reihe des Phosphors angesehen werden können:

$$R.C\begin{matrix}POH\\OH\end{matrix}$$

Wenn wir uns erinnern, daß es Hydroxamsäuren gibt, die hartnäckig Kristallisationswasser festhalten, so erscheint die Analogie noch augenscheinlicher. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch der Bildung der Hydroxamsäuren und der Nitrosohydroxylamine die Addition von Dioxyammoniak vorhergeht:

$$R.COH + HN(OH)_2 \longrightarrow R.CH\begin{matrix}N(OH)_2\\OH\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$$

$$R.NO + HN(OH)_2 \longrightarrow R.N\begin{matrix}N(OH)_2\\OH\end{matrix} \longrightarrow R.N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}$$

Das Nitrosobenzol (das in geschmolzenem Zustande grün gefärbt ist) löst sich in der Tat in der Lösung des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure zu einer intensiv fuchsinroten Flüssigkeit; die Farbe verschwindet langsam und man erhält endlich eine farblose Flüssigkeit, welche das Salz des gebildeten Nitrosohydroxylamins enthält. Mit aller Wahrscheinlichkeit stellt die rote Verbindung das intermediäre Additionsprodukt dar.

Anderseits ist zu erwarten, daß das Dioxyammoniak selber große Neigung hat, ein Molekül Wasser zu verlieren, weil, wie sich auch für die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen bewahrheitet, bis jetzt keine Substanzen bekannt sind, in denen zwei Hydroxyle an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind. Auf den folgenden Seiten macht es deshalb keinen Unterschied, ob vom Nitrosyl oder vom Dioxyammoniak die Rede ist; seine große Veränderlichkeit hat bis jetzt noch nicht gestattet, es anders als in Lösung zu erhalten, auch in diesem Zustande ist es sehr unbeständig und zersetzt sich leicht, indem es vor allem Hyponitrit und Stickoxydul gibt. Nichtsdestoweniger lassen sich die früher beschriebenen Reaktionen gleich gut ausführen und verlaufen in den meisten Fällen fast quantitativ [1]).

---

[1]) Erinnert man sich an die Analogien, die zwischen vielen Verbindungen bestehen, die an Stelle eines Stickstoffatoms die Gruppe HC≡ oder R.C≡ enthalten, wo R ein einwertiges Radikal bedeutet, so bemerkt man, daß die Derivate, die der Stickstoff mit Wasserstoff und mit Sauerstoff liefert, den Produkten entsprechen, die man beim Kohlenstoff erhält. Seitdem Baeyer die Reihe der Derivate des Toluols vervollständigt hat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1569),

Das Dioxyammoniak würde ein Glied der aufeinanderfolgenden Oxydationsprodukte des Ammoniaks darstellen:

NH_3	Ammoniak,
$NH_2(OH)$	Hydroxylamin,
$NH(OH)_2$	Dioxyammoniak,
$N(OH)_3$	salpetrige Säure,

wo auch die salpetrige Säure als Hydrat dargestellt ist, um die Analogie augenfälliger zu machen. Von den beiden Endgliedern ist das Ammoniak (natürlich als Hydrat) eine schwache Base ($K = 0{,}0023$) und die salpetrige Säure ist in gleicher Weise eine schwache Säure ($K = 0{,}045$)[1]). Die Affinitätskonstante des Hydroxylamins ist noch nicht bestimmt worden, aber zweifellos handelt es sich um eine sehr schwache Base, weil es nur mit starken Säuren beständige Salze gibt; und auch diese Salze sind in wäßriger Lösung hydrolysiert. Das Dioxyammoniak, das zwischen dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure steht, müßte die Kennzeichen einer so gut wie neutralen Substanz oder vielmehr einer sehr schwachen Säure haben.

Diese Substanzen zeigen in ihrem Verhalten natürlich Unterschiede, aber auch Analogien, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern größer sind, während die Unterschiede in den Endgliedern schärfer hervortreten. Analogien und Unterschiede sind daher nur dem Grade nach vorhanden. Auf diesen Punkt werden wir später zurückkommen.

---

sieht man sofort, daß jedem Gliede der Stickstoffverbindungen ein analoges Glied bei den Kohlenstoffderivaten entspricht; setzt man $R = C_6H_5$:

$R.CH_3$	$R.CH_2.OH$	$R.COH$	$R.CO_2H$	$R.CO_3H$
NH_3	$NH_2.OH$	NOH	NO_2H	NO_3H

Dem Toluol entspricht das Ammoniak, dem Benzylalkohol das Hydroxylamin, dem Benzaldehyd das Nitrosyl, der Benzoesäure die salpetrige Säure, der Perbenzoesäure von Baeyer die Salpetersäure. Außer den vielen anderen Analogien, die man zwischen den entsprechenden Gliedern der beiden Reihen beobachtet, ist die Tatsache bemerkenswert, daß der Benzaldehyd sich leicht zu Benzoin polymerisiert:

$$2R.COH = (R.COH)_2,$$

ebenso wie das Nitrosyl

$$2NOH = (NOH)_2$$

sich in untersalpetrige Säure verwandelt.

[1]) Eine von E. Bauer (Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 215) nach der von Walter Nernst vorgeschlagenen Methode ausgeführte Bestimmung hat für die salpetrige Säure den etwas höheren Wert $K = 0{,}064$ ergeben.

A. Andere Substanzen, welche Dioxyammoniak abspalten.

Nachdem wir gezeigt haben, daß die Nitrohydroxylaminsäure sich in der Weise spalten kann, daß Dioxyammoniak und dann untersalpetrige Säure entsteht, ergab sich sofort die Notwendigkeit, zu untersuchen, ob auch andere schon bekannte Substanzen sich unter Bildung von Dioxyammoniak zersetzen könnten.

Bei der untersalpetrigen Säure

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NOH \end{matrix}$$

ist das nicht möglich; die beiden Gruppen sind sehr fest verbunden und die Stickstoffatome können vermittels der oben beschriebenen Reaktionen nicht getrennt werden; sie verliert vielmehr ein Molekül Wasser. Die Aufmerksamkeit wurde daher jenen Substanzen zugewendet, die Hyponitrite und daher in einer ersten Phase Nitrosyl ergeben können. Unter diesen sind die Nitrosite anzuführen, die Hydroxylaminsulfosäure und die Benzolsulfohydroxamsäure [1]).

1. Nitrosite. — Es wurde das Nitrosit des Isosafrols untersucht, das bei Einwirkung von Alkalien ein ungesättigtes Nitroderivat liefert, dem die Struktur zukommt:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH : C(NO_2) . CH_3$$ [2]),

und daher war es zu erwarten, daß gleichzeitig Nitrosyl und untersalpetrige Säure in Freiheit gesetzt würden:

$$\underset{\text{Nitrosit des Isosafrols}}{[(CH_2O_2) . C_6H_3 . C_3H_5 . N_2O_3]_2} =$$

$$= \underset{\text{Nitrokörper}}{2(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH : C(NO_2) . CH_3} + 2\,NOH.$$

---

[1]) A. Angeli, Rend. Lincei [1900] **9**, 2. Halbjahr, S. 183.

[2]) Die Struktur dieses Nitroderivates wurde von A. Angeli u. E. Rimini (Gazzetta Chimica **26** [1], S. 7) endgültig aufgeklärt, indem sie die Produkte der Hydrolyse, Piperonal und Nitroäthan, untersuchten:

$$(CH_2O_2) . C_6H_3 . CH : C(NO_2)CH_3 + H_2O =$$
$$= (CH_2O_2) . C_6H_3 . COH + CH_3 . CH_2(NO_2)$$

und Schritt für Schritt von A. Angeli (Rend. Lincei [1900] **9**, 1. Halbjahr, S. 42) bestätigt, indem er die Synthese durchführte. — Neuerdings ist O. Wallach (Liebigs Ann. **332**, 305), der diese Arbeiten nicht kannte (private Mitteilung), zu demselben Schlusse gekommen, indem er sich der gleichen Reaktionen bediente.

Die untersalpetrige Säure wurde vermittels des charakteristischen Silbersalzes[1]) festgestellt und das Nitrosyl mittels der Aldehyde, obschon in diesem Falle die Reaktionen der Hydroxamsäuren durch die sich gleichzeitig bildende Nitroverbindung beeinflußt werden.

2. Hydroxylaminsulfosäure, der die Formel zugeschrieben wird (Divers):

$$HO . NH . SO_3H,$$

liefert durch Einwirkung von Alkalien mit guter Ausbeute Hyponitrite und erzeugt durch Behandlung mit Aldehyden Hydroxamsäuren; gleichzeitig bildet sich Sulfit: es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch diese Substanz, in Salzform, eine Struktur besitzt, die der des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure analog ist, und daß die Spaltung in folgender Weise verläuft:

$$HO . N : SO(OH)_2 = NOH + SO(OH)_2.$$

Bequemer gestaltet sich indessen die Anwendung der

3. Benzolsulfohydroxamsäure, die von Piloty[2]) entdeckt wurde, der ihr die Konstitution zuschreibt:

$$HO . HN . SO_2 . C_6H_5.$$

Wie Piloty selber gefunden hat, liefert diese Substanz durch Einwirkung von Alkalien Hyponitrit zusammen mit dem Salze der Benzolsulfinsäure; unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß sie mit Aldehyden bei Gegenwart von Alkali sofort Hydroxylaminsäuren liefert. Auch dieser Substanz (in Salzform) wird man die Struktur zuschreiben müssen:

$$HO . N : SO(OH) . C_6H_5,$$

welche jenen oben aufgestellten Strukturformeln ähnelt; die Spaltung wird durch eine vollkommen analoge Gleichung auszudrücken sein[3]):

$$HO . N : SO(OH) . C_6H_5 = NOH + C_6H_5 . SO_2H.$$

Die Analogie der Konstitution rechtfertigt vollständig die Gleichheit des Verhaltens, wie aus den folgenden Formeln besser hervorgeht:

$$\begin{array}{ccc} NOH & NOH & NOH \\ \| & \| & \| \\ NOOH & (HO)SOOH & (C_6H_5) . SOOH \end{array}$$

[1]) A. Angeli und F. Angelico, Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, 303. Viel später hat H. Wieland, der diese Arbeiten nicht kannte (Liebigs Ann. **329**, 340) vermittels dieser selben Reaktion gleichfalls Silberhyponitrit erhalten.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, S. 1560.

[3]) E. Rimini, Rend. Lincei **10**, 1. Halbjahr, S. 355.

Um eine neue Tatsache ins rechte Licht zu setzen, wollen wir die „alkalische Spaltung“ [1]) der Sulfohydroxamsäuren (auch der Nitrohydroxylaminsäure) als eine Hydrolyse betrachten und sie in dieser Weise darstellen:

$$\begin{matrix} R.SO_2.NH(OH) \\ H.OH \end{matrix} \longrightarrow R.SO_2H + NH(OH)_2$$

Ferner erleiden dieselben Substanzen (Nitrohydroxylaminsäure nur indirekt, wie schon erwähnt worden ist) durch verdünnte Mineralsäuren die „saure Spaltung“ und es bildet sich eine Sulfosäure und Hydroxylamin:

$$\begin{matrix} R.SO_2.NH(OH) \\ HO.H \end{matrix} \longrightarrow RSO_2H + NH_2.(OH)$$

Es ergibt sich also daraus, daß bei der alkalischen Spaltung an die Stelle der Gruppe $R.SO_2$— im Hydroxylamin ein Hydroxyl tritt; anderseits geht bei der sauren Spaltung an die Stelle der Gruppe $R.SO_2$— im Hydroxylaminrest ein Wasserstoffatom.

Diese wichtige Tatsache ist, wie man im folgenden sehen wird, von allgemeiner Bedeutung. Bekanntlich führen bei den gewöhnlichen Spaltungen, z. B. bei der Katalyse der Ester, bei der Verseifung der Amide u. s. w., die alkalischen Reagentien wie die sauren ohne Unterschied zu denselben Endprodukten [2]).

---

[1]) Diese Spaltung bietet eine gewisse Analogie mit der von Hantzsch und Glogauer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2548) entdeckten, welche gleichfalls von Alkalien bewirkt wird:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH \\ | \\ C_6H_5N.SO_2.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.N \\ \| \\ C_6H_5N \end{matrix} + C_6H_5.SO_2H$$

[2]) Bei diesen Spaltungen der Hydroxamsäuren erhält man in beiden Fällen eine Säure: die Sulfonsäure und die Sulfinsäure; aber durch Einwirkung der Säuren bildet sich zugleich mit der Sulfonsäure eine Base, das Hydroxylamin; durch Einwirkung der Alkalien erhält man (zusammen mit Sulfinsäure) ein Produkt, das wahrscheinlich als Säure funktioniert (Dioxyammoniak) oder das untersalpetrige Säure erzeugen kann. Nach meiner Ansicht sind derartige Beispiele zahlreich, und man könnte im allgemeinen sagen, daß die sauren Reagentien streben, Substanzen von basischer Natur zu bilden (es ist bekannt, daß auch nichtazotierte organische Substanzen als Basen funktionieren können), und umgekehrt, daß die alkalischen Reagentien streben, saure Produkte zu erzeugen. Das könnte man auch in folgender Weise ausdrücken: „Die H-Ionen begünstigen die Bildung der OH-Ionen und umgekehrt“ oder auch „in jedem Falle strebt sich Wasser zu bilden“. Natürlich werden auf den Gang der Reaktion auch die Temperatur und die Konzentration Einfluß haben.

Andere Sulfohydroxamsäuren. — Um den Mechanismus besser zu ergründen, nach dem sich diese interessanten Umwandlungen vollziehen, wurde die Untersuchung der Hydroxamsäuren weiter geführt, indem man natürlich auch die Resultate, zu denen andere Forscher gekommen sind, zu benutzen suchte. Zu diesem Zwecke wurden folgende Formen von Säuren dargestellt:

$$R . SO_2 . NH(OH)$$
$$R . SO_2 . NR_1(OH)$$
$$R . SO_2 . NH(OR_1)$$
$$R . SO_2 . NR_1(OR_2)$$

wo R einen aromatischen oder aliphatischen Rest, R_1 und R_2 aromatische, aliphatische, auch Säurereste darstellen.

Für die Säuren von der ersten Form, welche der Benzolsulfohydroxamsäure analog sind,

$$C_2H_5 . SO_2 . NH(OH)$$
$$C_6H_4 . \{SO_2 . NH(OH)\}_2 \quad (1,3)$$
$$C_{10}H_7(\alpha) . SO_2 . NH(OH)$$
$$C_{10}H_6 . \{SO_2 . NH(OH)\}_2 \quad (2,7)$$

wurde festgestellt, daß alle mit gleicher Leichtigkeit vollkommen identische Spaltungen erleiden. Während nun die Benzolsulfohydroxamsäure bei der alkalischen Spaltung, wie wir schon gesehen haben, Benzolsulfinsäure und Nitrosyl liefert, bildet sich im Falle der α-Naphtalinsulfohydroxamsäure neben Nitrosyl β-Naphtalinsulfinsäure:

$$C_{10}H_7\{(\alpha) . SO_2 . NH(OH) = C_{10}H_7\{(\beta) . SO_2H + NOH.$$

Diese Wanderung des sulfurierten Restes ist umso bemerkenswerter, insofern sie augenblicklich, bei gewöhnlicher Temperatur und in wäßriger Lösung auch bei der größten Verdünnung vor sich geht. Identisch verhalten sich den Alkalien gegenüber die Sulfohydroxamsäuren, in denen die beiden Wasserstoffatome des Hydroxylaminrestes durch saure Radikale ersetzt sind, z. B.:

$$C_6H_5 . SO_2 . N{<}\begin{matrix}O . CO . CH_3\\CO . CH_3\end{matrix} \text{ und } C_{10}H_7(\alpha) . SO_2 . N{<}\begin{matrix}O . CO . NH_3\\CO . CH_3\end{matrix}$$

Durch Alkali werden diese Substanzen zuerst verseift, die ursprüngliche Sulfohydroxamsäure entsteht wieder und zerfällt schnell in der früher angedeuteten Weise. Wie bekannt, wird auch die Dibenzhydroxamsäure durch Alkali leicht in Benzoesäure und Benzhydroxam-

säure verwandelt. Ebenso sind auch die Spaltungen zu verstehen, welche die von Piloty dargestellten Säuren bieten:

$$C_6H_5 . SO_2 . N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 . SO_2 . N<\begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\OH\end{matrix}$$

Die erste liefert Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol, welches der Phenylester des Nitrosyls ist:

$$C_6H_5 . SO_2 . N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} = C_6H_5 . SO_2H + C_6H_5 . NO.$$

Die zweite sollte ein Nitrosotoluol liefern:

$$C_6H_5 . SO_2 . N<\begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\OH\end{matrix} = C_6H_5 . SO_2H + C_6H_5 . CH_2 . NO,$$

das sich natürlich sofort in das Oxim des Benzaldehyds umwandelt:

$$C_6H_5CH_2 . NO \longrightarrow C_6H_5 . CH : NOH.$$

Auch diese Spaltungen werden gut erklärt, wie oben angedeutet wurde, wenn man annimmt, daß solche Verbindungen in alkalischer Lösung, und daher in Salzform, nach der tautomeren Form reagieren, z. B.:

$$C_6H_5 . SO_2 . N<\begin{matrix}C_6H_5\\OH\end{matrix} \longrightarrow C_6H_5 . SO(OH) : N\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\\diagdown O\end{matrix}$$

Ein sehr verschiedenes Verhalten beobachtet man hingegen bei den Hydroxamsäuren von der Form:

$$R . SO_2 . NOH(OR_1),$$

wo R_1 einen Alkoholrest bedeutet.

Es wurde der Prüfung die Verbindung unterworfen, welche schon Jahre vorher von Hantzsch dargestellt wurde:

$$C_6H_5 . SO_2 . NH(O . CH_2 . C_6H_5).$$

Sie ist in Alkalien löslich und wird aus den Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt, auch wenn man lange erwärmt hat. Diese Tatsache zeigt, daß zu der Spaltung durch Alkalien das Wasserstoffatom frei sein muß, das im Hydroxylaminreste zum Hydroxyl gehört. Es läßt sich noch nicht begreifen, welcher Ursache dieses Verhalten zuzuschreiben ist: aber es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Oximsauerstoff in Gegenwart von Alkali die Form eines Oxydes annimmt:

$$>N(OH) \longrightarrow >N\begin{matrix}\diagup O\\\diagdown H\end{matrix} \longrightarrow >NH(OH)_2.$$

Das Hydroxylamin selber verhält sich, wie bekannt, in alkalischer Lösung anders wie in saurer Lösung; in dieser Hinsicht genüge es

daran zu erinnern, daß salzsaures Hydroxylamin Ferrichlorid zu Ferrochlorid reduziert, während es umgekehrt in alkalischer Lösung Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd oxydiert[1]).

Das untersuchte Produkt erscheint also beinahe wie ein Amid und die sauren Eigenschaften sind zweifellos dem mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatom zu verdanken, das wahrscheinlich zu dem Rest SO_2 übertritt.

$$C_6H_5 . SO_2 . NH(OCH_2 . C_6H_5) \longrightarrow$$
$$C_6H_5 . SO(OH) : N(OCH_2 . C_6H_5).$$

B. Disulfohydroxamsäuren.

Durch weitere Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfohydroxamsäure oder durch gelinde Oxydation der letzteren hat Piloty die Dibenzolsulfohydroxamsäure hergestellt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . SO_2 \\ C_6H_5 . SO_2 \end{matrix} > N(OH),$$

welche vollkommen identisch mit einer Säure ist, die Koenigs[2]) erhalten hat, indem er salpetrige Säure auf Benzolsulfinsäure einwirken ließ:

$$2C_6H_5 . SO_2H + ON(OH) = (C_6H_5 . SO_2)_2NOH + H_2O.$$

Sehr wahrscheinlich reagiert in diesem Falle die salpetrige Säure als Trioxyammoniak $N(OH)_3$, und die Reaktion ist analog jener, die zwischen Sulfiten und Nitriten verläuft. Da die von Koenigs über diese interessante Säure angestellten Untersuchungen unvollständig sind, so war es notwendig, sie einem weiteren Studium zu unterwerfen, um ihr Verhalten sicherer zu bestimmen und auch die Analogien zur Geltung zu bringen, die zwischen ihr und der Benzolsulfohydroxamsäure auftreten.

Die Dibenzolsulfohydroxamsäure spaltet sich durch Einwirkung von Alkalien von neuem in Benzolsulfinsäure und salpetrige Säure; tatsächlich fällt bei Zusatz von Baryumchlorid das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure aus, während das Nitrit in Lösung bleibt. Durch Behandlung mit Mineralsäuren bildet sich dagegen Hydroxylamin, das durch Verwandlung in das Oxim des Piperonals identifiziert wurde.

---

[1]) Haber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2444.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 615.

Auch die Benzolsulfohydroxamsäure liefert, wie früher erwähnt wurde, bei derselben Behandlung Hydroxylamin, das in derselben Weise erkannt wurde.

Wenn auch das Verhalten der Benzolsulfohydroxamsäure und der Dibenzolsulfohydroxamsäure gegen Alkalien auf den ersten Blick etwas verschieden scheint, so bemerkt man doch bei aufmerksamer Prüfung der Tatsachen, daß es die genaueste Analogie bietet. Diese Analogie wird noch handgreiflicher, wenn man das entsprechende Derivat des Naphtalins untersucht:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \\ C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \end{matrix} > N(OH),$$

das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf α-Naphtalinsulfinsäure leicht hergestellt wird. Auch diese Säure spaltet sich bei Behandlung mit Alkali in salpetrige Säure und Sulfinsäure; jedoch bildet sich nicht die α-Naphtalinsulfinsäure, aus der sie hervorgegangen ist, sondern vielmehr die β-Naphtalinsulfinsäure, genau ebenso, wie man aus der α-Naphtalinsulfohydroxamsäure durch Alkali die β-Naphtalinsulfinsäure erhält. Macht man die Flüssigkeit wieder sauer, so reagiert die gebildete β-Naphtalinsulfinsäure ihrerseits mit der salpetrigen Säure und erzeugt eine Säure, die jener isomer ist, aus der sie hervorgegangen sind, nämlich Di-β-Naphtalinsulfohydroxamsäure:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \\ C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \end{matrix} > N(OH) \longrightarrow \begin{matrix} C_{10}H_7(\beta) \cdot SO_2 \\ C_{10}H_7(\beta) \cdot SO_2 \end{matrix} > N(OH).$$

Auch in diesem Falle begibt sich bei der alkalischen Spaltung für jeden Sulforest, der sich ablöst, ein Hydroxyl an das Stickstoffatom.

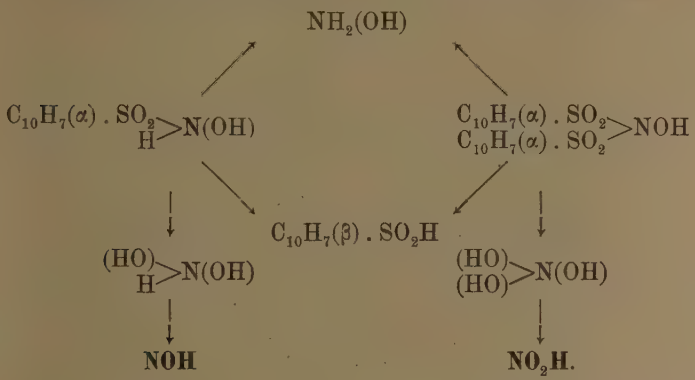
Das folgende Schema macht die Reaktionen klarer:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2H \\ C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2H \end{matrix} + ON(OH) = \begin{matrix} C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \\ C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \end{matrix} > N(OH) + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \\ C_{10}H_7(\alpha) \cdot SO_2 \end{matrix} > N(OH) + 2H_2O = \begin{matrix} C_{10}H_7(\beta) \cdot SO_2H \\ C_{10}H_7(\beta) \cdot SO_2H \end{matrix} + N(OH)_3$$

$$N(OH)_3 = NO_2H + H_2O.$$

Dieselbe Reaktion und dieselben Ortswechsel des Sulforestes im Molekül treten, wie wir schon gesehen haben, auch bei der Spaltung der Naphtalin-α-Sulfohydroxamsäure ein, und die folgende Tafel verbildlicht gut den vollkommenen Parallelismus, der diese interessanten Umwandlungen verbindet.



Das Nitrosyl (Dioxyammoniak) und die salpetrige Säure (Trioxyammoniak) bilden sich also vermittels analoger Reaktionen, die sich in identischer Weise vollziehen. Auch das Tribenzosulfohydroxylamin

$$(C_6H_5 . SO_2)_3NO$$

kann Spaltungen erleiden, die mit den vorhergehenden große Aehnlichkeit bieten: durch Einwirkung von Säuren liefert es Hydroxylamin, das identifiziert wurde, indem man es, wie gewöhnlich, in das Oxim des Piperonals überführte:

$$(C_6H_5 . SO_2)_3NO \longrightarrow H_3NO \longrightarrow H_2N(OH).$$

Durch Einwirkung von Alkali bildet sich Salpetersäure, obwohl die Reaktion in diesem Falle viel langsamer ist, wegen der Unlöslichkeit der Substanz; also begibt sich auch bei dieser Verbindung für jeden Sulforest, der sich loslöst, ein Hydroxyl an den Stickstoff:

$$(C_6H_5 . SO_2)_3NO \longrightarrow (HO)_3NO \longrightarrow \mathbf{NO_3H}.$$

§ 3.

Reaktionen des Dioxyammoniaks.

A. Wirkung auf Aldehyde.

Bildung von Hydroxamsäuren.

Wie mehrmals erwähnt wurde, addieren die Aldehyde glatt Nitrosyl und bilden Hydroxamsäuren:

$$R . COH + NOH = R . C\begin{matrix} NOH \\ OH \end{matrix};$$

diese werden mit großer Leichtigkeit vermittels Eisenchlorid oder mit Kupferacetat identifiziert, welches sie in Form von charakteristischen Salzen fällt, die meist grün oder hellblau gefärbt sind. Um einen Begriff von der Empfindlichkeit dieser Reaktion zu geben genüge zu sagen, daß zwei Tropfen Kirschlorbeeressenz in deutlichster Weise die Reaktion des Benzaldehyds liefern.

Die Hydroxamsäuren bilden sich in fast theoretischer Menge. Die Ketone dagegen reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit Nitrosyl und deshalb bietet diese Reaktion ein sehr einfaches Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden und zu trennen. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der anderen den Aldehyden eigenen Reaktionen auch von Substanzen anderer Natur geliefert werden. In der Tat reagieren Hydroxylamin, Hydrazine und Bisulfite mit Aldehyden und Ketonen; es gibt Ketone, welche die schwefelsaure Lösung von Fuchsin färben, und andere nicht aldehydische Substanzen, welche die alkalischen Lösungen von Kupfer und von Silber reduzieren. Auch die Umwandlung eines Aldehyds in die entsprechende Säure verläuft oftmals nicht glatt und erfordert immer merkliche Mengen von Material, die man nicht immer zur Verfügung haben kann. Die neue Reaktion dagegen führt sofort zu den Hydroxamsäuren, welche beständige und gut kristallisierende Körper sind; man kann die Reaktion direkt auch auf komplizierte Gemische anwenden, die sehr kleine Mengen von Aldehyd enthalten; so ist es ermöglicht worden, Aldehyde in fast allen ätherischen Oelen [1]) aufzufinden, indem man nur wenige Tropfen des Oeles brauchte; in manchen Fällen wurden Aldehyde schon früher darin angetroffen, aber nur, wenn man mit gewaltigen Mengen des Produktes arbeitete, und deshalb ausschließlich in den großen Fabriken.

Für die Ausführung der Reaktion ist es gleichgültig, ob man das Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure oder die Sulfohydroxamsäuren anwendet. Handelt es sich dagegen darum, die Hydroxamsäure zu isolieren, so ist es notwendig, dem ersteren den Vorzug zu geben, wenn die Säure ein unlösliches Baryumsalz liefert. In diesem Falle arbeitet man immer in einem neutralen oder alkalischen Mittel, und das Nitrit, das sich gleichzeitig bildet, wird durch Waschen mit Wasser entfernt.

Wenn endlich die Baryumsalze der Hydroxamsäuren in Wasser löslich sind, dann ist es zweckmäßig, die Sulfohydroxamsäuren zu benützen; in diesem Falle wird die Hydroxamsäure, welche sich bildet,

[1]) Velardi, Gazzetta Chimica **34**, 66.

in Form des Kupfersalzes abgeschieden, indem man zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit eine Lösung von Kupferacetat zusetzt.

Im allgemeinen läßt sich die erste Methode auf aromatische Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds gut anwenden.

Zur wäßrigen Lösung von einem Molekül des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure fügt man ein Molekül des Aldehyds; wenn dieser in Wasser wenig löslich ist, so versetzt man mit soviel Alkohol, daß die Flüssigkeit homogen wird; meistens verläuft die Reaktion augenblicklich und ist von starker Wärmeentwicklung begleitet; andernfalls erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Aldehydgeruch so gut wie verschwunden ist; man verjagt den Alkohol und versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit mit Baryumchlorid, welches die Abscheidung des Baryumsalzes bewirkt; dieses wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch die Hydroxamsäure in Freiheit gesetzt wird. Anstatt mit Baryumchlorid zu behandeln, könnte man auch Kupferacetat nehmen; aber in diesem Falle wird die Ausbeute ein wenig vermindert, weil salpetrige Säure frei wird, die einen Teil der entstandenen Hydroxamsäure zersetzen kann.

Wenn man die Sulfohydroxamsäuren anwendet, so geht man in analoger Weise vor; ein Molekül z. B. von Benzosulfohydroxamsäure und ein Molekül Aldehyd werden mit Wasser (oder mit Wasser und Alkohol, wenn der Aldehyd nur wenig wasserlöslich ist) und mit soviel Kalilauge versetzt, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Auch in diesem Falle bemerkt man die gewöhnliche Erwärmung. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert den Rückstand mit Essigsäure an und versetzt mit Kupferacetat, worauf unlösliches Kupfersalz ausfällt, das reichlich mit Wasser gewaschen wird. Die gleichzeitig entstandene Sulfinsäure geht ganz in die wäßrige Flüssigkeit über. Aus dem Kupfersalz kann man die Hydroxamsäure durch verdünnte Mineralsäuren in Freiheit setzen, oder indem man durch das in absolutem Alkohol aufgeschlämmte Salz einen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet [1]).

---

[1]) In letzter Zerlegung kann man diese Umwandlung auch durch die Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Sulfonsäure}}{R.SO_3H} + \underset{\text{Aldehyd}}{R.COH} = \underset{\text{Sulfinsäure}}{R.SO_2H} + \underset{\text{Karboxylsäure}}{R.COOH},$$

weil das angewendete Hydroxylamin hernach bei der Hydrolyse der Hydroxam-

1. Einige Beispiele. — Die Reaktion gelingt sehr gut mit folgenden Aldehyden: Formaldehyd, Acetaldehyd, Bromacet-, Propyl-, Butyl-, Isovalerian-, Oenanthol-, Glyzerin-, δ-Aminovalerianaldehyd; ferner mit Furfurol, Benzaldehyd, Anis-, Piperonyl-, Brompiperonylaldehyd, dem Aethylester des Salicylaldehyds, Metanitrobenzaldehyd; mit den Dialdehyden: Glyoxal, Succindialdehyd von Harries und Suberonaldehyd von A. v. Baeyer. Auch die ungesättigten Aldehyde: Akroleïn, Krotonaldehyd, Citral, Citronellal und Zimtaldehyd zeigen die Reaktion sehr deutlich, aber die Ausbeute an Hydroxamsäure ist in diesem Falle geringer, weil sich gleichzeitig andere Substanzen bilden, die mit aller Wahrscheinlichkeit als Additionsprodukte von Dioxyammoniak an Doppelbindungen zu betrachten sind.

2. Ausnahmen. — Glukose und Laktose zeigen dagegen diese Reaktion nicht; diese Tatsache steht im Einklang mit anderen und würde denen recht geben, welche annehmen, daß diese Körper anstatt einer Aldehydgruppe einen Anhydridsauerstoff zwischen zwei oder zwischen vier aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen enthalten; die oben erwähnte Tatsache, daß Glyzerinaldehyd leicht reagiert, macht die zweite Hypothese wahrscheinlicher. Die Reaktion gelingt nicht mit Salizylaldehyd, mit Helicin, Opiansäure, Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonylaldehyd; alle diese Körper sind, wie man sieht, Orthoderivate der aromatischen Reihe; die durch Salizylaldehyd dargestellte Ausnahme kann man durch die Tatsache erklären, daß die Phenole ihrerseits und in anderem Sinne mit Dioxyammoniak reagieren. Bei anderen dagegen, die sich manchmal wie Aldehyde verhalten, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die beiden Substituenten in Orthostellung untereinander derart verbunden sind, daß sie die Aldehydgruppe nicht unberührt lassen, eine Annahme, zu der übrigens auch andere Reaktionen führen würden. Ein negatives Resultat wurde auch mit dem Pyrrolaldehyd von E. Bamberger[1]) erhalten.

---

säure wiedererhalten wird. In analoger Weise läßt sich die Umwandlung ausdrücken, wenn man Nitrohydroxylaminsäure anwendete:

$$NO_3H + R.COH = NO_2H + R.COOH.$$

Das Hydroxylamin wirkt wie ein Katalysator.

[1]) Kürzlich fanden Plancher und Ponti (Rend. Lincei [1907], **16**, 1. Halbjahr, S. 130), daß auch Methylindolaldehyd diese Reaktion nicht liefert. In dieser Hinsicht will ich darauf hinweisen, daß diese Aldehyde bislang dargestellt wurden, indem man Chloroform und Kali auf Pyrrol und Methylindol reagieren ließ (Methode von Reimer und Tiemann), während ich gefunden habe (Angeli und Marchetti, Rend. Lincei [1907], **16**, 1. Halbjahr, S. 382), daß dieselben Produkte

Die auf diesem Wege erhaltenen Hydroxamsäuren werden bekanntlich leicht hydrolysiert und ergeben dabei die Karboxylsäuren:

$$R.C(NOH)OH + H_2O = R.COOH + NH_2.OH;$$

deshalb kann man die neue Reaktion auch mit Vorteil anwenden, um Aldehyde in die zugehörigen Säuren zu verwandeln, ohne daß man auf die gewöhnlichen Oxydationsmittel zurückgreifen muß. Dies ist eine wichtige Tatsache, weil die direkte Oxydation der Aldehyde in den meisten Fällen weniger glatt verläuft als man glaubt. Bei der Reaktion von Alkali auf Aldehyde wird ein Teil von ihnen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Dagegen vollzieht sich die Hydrolyse der Hydroxamsäuren mit großer Schnelligkeit; zu diesem Zwecke kann man verdünnte Mineralsäuren anwenden, die man auf die Hydroxamsäuren direkt oder noch einfacher auf die zuerst erhaltenen Baryum- und Kupfersalze einwirken läßt [1]).

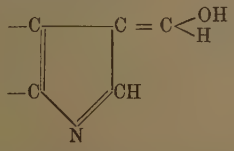
B. Wirkung auf Alkyljodide.

Bildung von Oximen.

Sei es, daß das Dioxyammoniak nach der einen oder der anderen von den beiden Formeln:

$$HN:O \quad \text{oder} \quad HN(OH)_2$$

sich auch durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf Indole und Pyrrole bei Gegenwart von Natrium bilden. Dies deutet darauf hin, daß diese Aldehyde als Oxymethylenverbindungen anzusehen sind:



welche nicht mit Dioxyammoniak reagieren.

[1]) Man versteht diese Umwandlung sofort, wenn man daran denkt, daß durch Einwirkung von Dioxyammoniak auf Aldehyd (auf dem Wege über Hydroxamsäure) sich Hydroxylamin und die entsprechende Säure bildet. Das Dioxyammoniak verliert also ein Atom Sauerstoff:

$$NH\langle^{OH}_{OH} = NH\langle^{H}_{OH} + O$$

etwa ebenso wie es Wasserstoffperoxyd tut:

$$\begin{matrix} OH \\ | \\ OH \end{matrix} = \begin{matrix} H \\ | \\ OH \end{matrix} + O$$

aufzufassen ist, so läßt sich erwarten, daß es, wie alle anderen Körper, deren Molekül die Gruppe

$$HN<$$

enthält, mit Alkyljodiden reagieren und mit ihnen die entsprechenden Substitutionsprodukte liefern muß:

$$R.CH_2.NO \text{ oder } R.CH_2.N(OH)_2,$$

welche sich natürlich sofort in die Oxime:

$$R.CH:NOH$$

umwandeln werden.

Der Versuch, der sich mit großer Leichtigkeit ausführen läßt, hat die Voraussagen vollkommen bestätigt; die neue Reaktion führt glatt zu den Oximen der Aldehyde, welche den Alkoholen entsprechen, von denen die angewandten Jodide sich ableiten.

Zu einem Molekül des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure, das in Wasser und Alkohol gelöst ist, fügt man zwei Moleküle Aethyljodid und kocht einige Zeit am Rückflußkühler; die Flüssigkeit wird darauf mit wenig Kalilauge versetzt (um das eventuell als Nebenprodukt gebildete Alkylnitrit zu zersetzen) und dann im Wasserdampfstrom destilliert, der das Oxim des Aldehyds übertreibt. Es wurde, wie gewöhnlich, durch Kochen der wäßrigen Lösung mit wenig Chlorwasserstoffsäure charakterisiert: der Aldehyd destilliert ab und der Rückstand liefert beim Abdampfen merkliche Mengen von salzsaurem Hydroxylamin. Aldehyd und Hydroxylamin wurden ihrerseits durch die gewöhnlichen Reaktionen identifiziert.

So erhält man, wenn man von einem primären Alkohol ausgeht (über das entsprechende Jodid), den Aldehyd, und gleichzeitig wird das Dioxyammoniak zu Hydroxylamin reduziert:

$$R.CH_2.OH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.COH + NH_2(OH).$$

Das Dioxyammoniak wirkt daher als Oxydationsmittel; wie früher gezeigt wurde, wirkt es in gleicher Weise auch auf Aldehyde: in diesem Falle bildet sich auf dem Wege über die Hydroxamsäure Hydroxylamin und die dem verwendeten Aldehyd entsprechende Säure:

$$R.COH + NH(OH)_2 \longrightarrow R.COOH + NH_2(OH).$$

Diese beiden neuen Reaktionen bieten eine große Analogie mit der seit langer Zeit bekannten Umwandlung, welche gestattet, einen Aldehyd (über das Oxim und darauf über das Nitril) in die zugehörige Säure zu verwandeln:

$$R.COH + NH_2(OH) \longrightarrow R.COOH + NH_3.$$

In diesem Falle wird, wie man sieht, das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert.

C. Wirkung auf Nitrosoderivate.

Bildung von Nitrosohydroxylamin.

Die Nitrosoderivate, welche so viel Reaktionen mit den Aldehyden gemeinsam haben, verhalten sich dem Nitrosyl gegenüber genau so wie diese; wie schon gesagt wurde, tritt glatt Addition ein:

$$R.NO + NOH = R.N\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix}$$

und es bilden sich Nitrosohydroxylamine. Auch bei dieser Reaktion werden sie in Form von Salzen erhalten, und man gelangt deshalb zu derselben Strukturformel, die wir früher aufstellten, als es sich um ihre Gewinnung aus Nitroverbindungen und Hydroxylamin handelte:

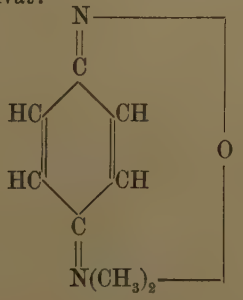
$$R.N\begin{matrix}O\\O\end{matrix} + H_2N.OH = RN\begin{matrix}NOH\\O\end{matrix} + H_2O$$

Praktisch wird die Reaktion wie im Falle der Aldehyde ausgeführt und das gebildete Nitrosohydroxylamin wird abgeschieden, indem man die Flüssigkeit mit Baryumchlorid versetzt; auf diese Weise werden die im allgemeinen wenig löslichen Baryumsalze ausgefällt. Durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren erhält man leicht die Verbindungen in freiem Zustande. Die Reaktion wurde mit Nitrosobenzol, Nitrosoparatoluol und Nitrosobenzaldehyd (meta) von Bamberger ausgeführt.

Mittels dieser Reaktion ist es auch möglich geworden, die Struktur des Nitrosodimethylanilins zu bestimmen, über welche die Meinungen noch nicht im Einklang waren. Dieser Körper addiert tatsächlich Nitrosyl und ist deshalb als wahres Nitrosoderivat zu betrachten:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NO$$

und nicht als Chinonderivat:



wie andere annahmen. Gleichzeitig ist auch Bruni auf einem ganz anderen Wege zu demselben Schlusse gelangt [1]).

D. Wirkung auf sekundäre Amine.

Bildung von Tetrazonen.

Das Dioxyammoniak reagiert mit sekundären Aminen, indem es Produkte gibt, deren Natur je nach den Radikalen wechselt, die an das Stickstoffatom gebunden sind.

Bis jetzt wurden die aromatischen Amine nicht studiert, weil in diesem Falle die Reaktion einen komplizierteren Gang nimmt. Immer wird jedoch die Reaktion aufs beste erklärt, wenn man annimmt, daß sich zunächst ein Zwischenprodukt in dem Sinne der Gleichung bildet:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!NH + NH(OH)_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.NH(OH) + H_2O$$

Aliphatische Amine: Bildung von Tetrazonen. — Bei den sekundären aliphatischen Aminen verliert das Zwischenprodukt seinerseits ein Molekül Wasser:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.NH(OH) \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.N<$$

zwei Reste vereinigen sich und geben Tetrazone:

$$\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.N:N.N<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$$

welche mit jenen identisch sind, die von Emil Fischer durch Oxydation von Hydrazin hergestellt sind:

$$2\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.NH_2 + O_2 = \begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!N.N:N.N<\!\begin{matrix}R\\R\end{matrix} + 2H_2O$$

Die Reaktion kann ausgeführt werden, indem man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats der Base mit dem Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure behandelt; bei leichtem Erwärmen bildet sich das Tetrazon. Die Reaktion gelingt gut nur mit jenen sekundären Aminen, welche in Wasser sehr löslich sind; sie wurde im Sonderfalle des Piperidins als dem am leichtesten zugänglichen eingehend untersucht.

In diesem Beispiele war es mir nach Ueberwindung großer experimenteller Schwierigkeiten möglich, folgende Reihe von Verbindungen zu erhalten:

---

[1]) Gazzetta chimica **34** (2), 465.

(1) $(C_5N_2H_{12})$
(2) $(C_5N_2H_{11})_2$
(3) $(C_5N_2H_{10})_2$
(4) $(C_5N_2H_9)_2$

(1) ist identisch mit Piperylhydrazin

$$C_5H_{10} : N . NH_2;$$

(2) ist sehr wahrscheinlich als Dipiperylhydrazin zu betrachten:

$$C_5H_{10}N . NH . NH . N . C_5H_{10};$$

(3) ist identisch mit dem Tetrazon:

$$C_5H_{10} . N . N : N . N . C_5H_{10},$$

das von Knorr durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Piperylhydrazin erhalten wurde.

(4) bildet sich in kleiner Menge, und deshalb konnten wir bis jetzt noch nicht seine Struktur festlegen; zu seiner Bildung hat jedoch notwendigerweise ein Wasserstoffatom des Piperidinringes mitwirken müssen.

Es folgt also daraus, daß das Dioxyammoniak mit Piperidin (Dimethylamin und Diäthylamin) in der Weise reagiert, daß zahlreiche Substanzen entstehen, zwischen denen eine sehr enge Verwandtschaft herrscht. Das erste Produkt müßte ein Oxyderivat sein:

$$C_5H_{10}N . NH(OH),$$

das bisher noch nicht isoliert werden konnte, weil es sich unter Wasserabgabe sofort in das Tetrazon von Knorr umwandelt.

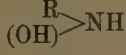
Das Erscheinen der anderen Produkte, von denen einige mehr Wasserstoff als das Tetrazon und andere weniger enthalten, zeigt klar, daß die Hauptreaktion von zusammenhängenden Reduktions- und Oxydationsprozessen begleitet ist, deren Studium ich mir vorbehalte.

Einen interessanten Sonderfall dieser Reaktion bieten die

E. Monosubstituierten Hydroxylamine.

Bildung von Diazoverbindungen.

Diese Körper können als sekundäre Amine angesehen werden, in denen eines der beiden Radikale durch Hydroxyl ersetzt ist:



Als solche liefern sie durch Behandlung mit salpetriger Säure die entsprechenden Nitrosamine, denen man, wie wir schon gesehen haben, die beiden Formeln erteilen kann:

$$\overset{R}{(HO)}\!>\!N.NO \quad \text{oder} \quad \overset{R}{O}\!>\!N:NOH$$

Für die Untersuchung wurde dem Phenylhydroxylamin, weil es am leichtesten zugänglich ist, der Vorzug gegeben.

Gegen Dioxyammoniak verhält es sich analog den sekundären Aminen; der einzige Unterschied liegt hier in der Tatsache, daß das mit dem Stickstoff verbundene Hydroxyl dem Zwischenprodukt einen besonderen Charakter gibt; die Abgabe von Wasser kann sich in anderer Weise vollziehen, und anstatt das entsprechende Tetrazon zu erhalten, gelangt man zu Diazoverbindungen:

$$\overset{R}{(HO)}\!>\!NH + NH(OH)_2 = \overset{R}{(HO)}\!>\!N.NH(OH) + H_2O$$

dann tritt ein neues Molekül Wasser aus, das sich aus einem Wasserstoffatom und einem der beiden Hydroxyle bildet:

$$\overset{R}{(HO)}\!>\!N.NH(OH) = H_2O + \overset{R}{(HO)}\!>\!N:N$$

Hydrat der Diazoniumverbindung

oder auch:

$$\overset{R}{(HO)}\!>\!N.NH(OH) = H_2O + R.N:N(OH)$$

Hydrat der Diazoverbindung

Anstatt das Hydrat, das sich derart bildet, zu isolieren, wurde ein Kunstgriff vorgezogen, der in anderen Fällen mit Erfolg bereits von E. Bamberger angewandt worden ist: man arbeitet in Gegenwart eines Körpers, welcher fähig ist, die Diazoverbindung festzuhalten; in unserem Falle benutzen wir α-Naphtol, das mit den Salzen des Diazobenzols sofort, wie bekannt, das charakteristische Benzolazo-α-Naphtol bildet:

$$C_6H_5.N_2.C_{10}H_6(OH).$$

Die alkoholische, mit Eis gekühlte Lösung äquimolekularer Mengen von Phenylhydroxylamin, Benzolsulfohydroxamsäure und α-Naphtol wurde mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei man, wenn nötig, etwas Wasser zufügt, so daß alles in Lösung bleibt. Da das Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Alkali mit großer Schnelligkeit den Sauerstoff der Luft aufnimmt, so ist es nötig, in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas zu arbeiten. Nach wenigen Augenblicken

nimmt die Flüssigkeit, die zuerst blaßgelb ist, eine rotbraune Farbe an, die an Intensität immer mehr zunimmt. Am nächsten Morgen wurde der Inhalt des Kolbens stark mit Wasser verdünnt und dann filtriert; durch die klare Flüssigkeit leitet man einen raschen Kohlensäurestrom und wäscht die feste Substanz, welche sich abscheidet, mit Wasser und darauf mit wenig Alkohol. So erhält man eine Verbindung, welche mit siedendem Benzol gereinigt grünschillernde Kristalle zeigt, die vollkommen identisch sind mit Benzolazo-α-Naphtol.

Diese neue Bildungsweise von Diazoverbindungen bietet ein besonderes Interesse und stellt wahrscheinlich die letzte dar, welche die Theorie voraussehen läßt.

Stellt man nämlich die Reaktionen zusammen, die zu aromatischen Diazoverbindungen, so erhält man die folgende Reihe:

$C_6H_5 . NH_2 + NO_2H = C_6H_5 . N_2(OH) + H_2O$ (Grieß)
$C_6H_5 . NH(OH) + NOH =$ „ „ (Angeli)
$C_6H_5 . NO + NH_2(OH) =$ „ „ (Bamberger)
$C_6H_5 . NO_2 + NH_3 =$ „ „ (Bamberger)

Die ersten Glieder zur Linken stellen die aufeinanderfolgenden Oxydationsprodukte des Anilins dar, die zweiten die Reduktionsprodukte der salpetrigen Säure: ihre Summe ist immer konstant. Andere Bildungsweisen von Diazoverbindungen lassen sich nicht denken, und wenn es eines Tages gelingen sollte, z. B. ein neues Oxydationsprodukt des Anilins herzustellen, was ziemlich zweifelhaft ist, so bliebe immer noch das entsprechende Reduktionsglied der salpetrigen Säure aufzufinden, das der oben ausgesprochenen Bedingung genügt.

Die anderen Methoden, welche in besonderen Fällen bei der Herstellung mancher Diazoverbindungen befolgt werden, treten in den Kreis jener, die beschrieben sind, ein und gehören fast alle, wie künstlich sie auch erscheinen, zu jener, die Grieß zuerst entdeckte.

Diesen Reaktionen, die zu Diazoverbindungen führen, entspricht eine andere Gruppe von Reaktionen, durch die man Körper erhalten kann, die ein Atom Sauerstoff mehr als die ersteren enthalten: die Nitrosohydroxylamine, die schon mehrmals erwähnt wurden:

$C_6H_5 . NH_2 + NO_3H = C_6H_5 . N_2O_2H + H_2O$
$C_6H_5 . NH(OH) + NO_2H =$ „ „ (Wohl)
$C_6H_5 . NO + NH(OH)_2 =$ „ „ (Angeli)
$C_6H_5 . NO_2 + NH_2(OH) =$ „ „ (Angeli)

Ich muß jedoch sogleich bemerken, daß die erste Reaktion noch nicht verwirklicht ist, und daß man sie aus verschiedenen Gründen wird

schwerlich ausführen können. In der Tat sind im Nitrosohydroxylamin die beiden Sauerstoffatome an zwei verschiedene Stickstoffatome gebunden, wie das die oben beschriebenen Synthesen zeigen, und auch die Tatsache beweist, daß dasselbe Nitrosophenylhydroxylamin sich ebenfalls durch Einwirkung von Stickoxyd auf Phenylmagnesiumbromid darstellen läßt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin tritt unter gewöhnlichen Bedingungen Salzbildung und nichts weiter ein, man erhält also Anilinnitrat; wenn man die Reaktion energischer macht, indem man die Temperatur erhöht und die Säure im Ueberschuß anwendet, so werden günstigsten Falls die Isomeren Ortho- und Paranitroanilin erhalten. Nun beweist die Tatsache, daß man diese Körper erhält, unzweifelhaft, daß unter diesen Bedingungen sich zunächst ein anderes Isomeres, das von Bamberger entdeckte Phenylnitramin oder Diazobenzolsäure bildet.

$$\underset{\text{Phenylnitramin}}{C_6H_5 . NH . NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Nitroanilin}}{C_6H_4(NH_2)(NO_2)}$$

Kleine Mengen dieser Verbindung können dargestellt werden, indem man Salpetersäureanhydrid auf eine stark gekühlte Lösung von Anilin in absolutem Aether wirken läßt; aber das Ziel ist nicht erreicht, weil das Phenylnitramin ein Derivat der Salpetersäure ist und deshalb im Gegensatz zum früheren in seinem Molekül mit aller Wahrscheinlichkeit die beiden Sauerstoffatome direkt an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind. Mittels der beschriebenen Reaktionen kann man in befriedigender Weise auch die

F. Bildung von Hyponitriten

erklären, die bisher ganz dunkel geblieben war.

Prüft man die Formel des Dioxyammoniaks

$$\begin{matrix}(HO)\\(HO)\end{matrix}\!\!>\!NH$$

so sieht man in der Tat, daß es als sekundäres Amin aufgefaßt werden kann. Wie in den oben untersuchten Fällen wird es mit sich selbst reagieren können und ein Zwischenprodukt liefern:

$$\begin{matrix}(HO)\\(HO)\end{matrix}\!\!>\!NH + (HO)NH(OH) = \begin{matrix}(HO)\\(HO)\end{matrix}\!\!>\!N . NH(OH) + H_2O$$

welches ein Molekül Wasser verlieren und untersalpetrige Säure geben wird:

$$\begin{matrix}(HO)\\(HO)\end{matrix}\!\!>\!N . NH(OH) = (HO)N : N(OH) + H_2O$$

wenn man die andere Möglichkeit

$$(HO)_2N : N$$

vernachlässigt, die unwahrscheinlicher ist, wenigstens bei den Salzen.

Die Ausbeute an Hyponitrit ist, wie die Praxis zeigt, größer, wenn man in konzentrierter alkalischer Lösung arbeitet; das ist erklärlich, da die Hyponitrite in Gegenwart von Alkali beständiger sind, und weil die Bildung dieser Salze dem Gange der Reaktionen zweiter Ordnung folgen muß; in diesem Falle ist bekanntlich die Bildungsgeschwindigkeit dem Quadrate der Konzentration proportional; so bilden sich die Salze erheblich rascher, und das Dioxyammoniak wird anderen Zersetzungen entzogen, die es erleiden kann, und die bis jetzt noch unvollkommen untersucht sind.

Natürlich ist es nicht nötig, diese Betrachtungen auf irgend welche anderen Bildungsweisen der Hyponitrite, die man gefunden hat, anzuwenden. Es genüge, die Synthese von W. Wislicenus[1]) zu erwähnen, die darin besteht, daß man salpetrige Säure auf Hydroxylamin wirken läßt:

$$HO.NO + H_2N.OH = (OH)N:N(OH) + H_2O$$

und die Bildung von Hyponitriten, die von Divers[2]) als Folge von Hydrolyse der Salze der Säure:

$$\begin{matrix} N_2O_2H \\ | \\ SO_3H \end{matrix}$$

aufgefunden wurde; diese Säure kann als ein Nitrosohydroxylamin, analog den früher beschriebenen, aufgefaßt werden.

Die Reaktionen sind klar genug und leicht zu deuten. Hantzsch nimmt an, daß die untersalpetrige Säure stereoisomer mit Nitramid sei[3]); aber diese Hypothese, die durch gar keine Tatsache gerechtfertigt wird, ist wenig wahrscheinlich, weil das Nitramid ein Derivat der Salpetersäure ist und als solches die beiden Sauerstoffatome an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden hat[4]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 771.

[2]) Divers und Haga, Journ. Chem. Soc. **1885**, 203.

[3]) Liebigs Ann. **291**, 317.

[4]) Gegen diese Hypothese spricht auch die Tatsache, daß das Nitramid mit Diazomethan als Hauptprodukt Dimethylnitramin

$$(CH_3)_2N.NO_2$$

liefert (Heinke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1395).

Die Untersuchung, wie sich das Dioxyammoniak gegen primäre Amine verhält, ist noch nicht ausgeführt worden; bis jetzt wurde nur die

G. Wirkung auf Hydroxylamin,

Entwicklung von Stickstoff,

der Untersuchung unterworfen.

Die salpetrige Säure reagiert, wie bekannt, leicht mit primären Aminen; im besonderen Falle von Ammoniak entwickelt sich Stickstoff:

$$(1) \qquad N(OH)_3 + NH_3 = N_2 + 3H_2O.$$

Nun haben wir gefunden, daß eine vollkommen analoge Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur auch in verdünnter wäßriger Lösung zwischen Dioxyammoniak und Hydroxylamin verläuft; auch in diesem Falle bildet sich Stickstoff:

$$(2) \qquad NH_2(OH) + NH(OH)_2 = N_2 + 3H_2O.$$

Das Dioxyammoniak hat seinerseits große Neigung, mit sich selbst zu reagieren und untersalpetrige Säure zu bilden:

$$2NH(OH)_2 = (NOH)_2 + 2H_2O,$$

aber wenn man Sorge trägt, einen Ueberschuß von Hydroxylamin anzuwenden, so überwiegt die Reaktion (2) und der Stickstoff entweicht quantitativ [1]).

Den Reaktionen (1) und (2), bei denen sich Stickstoff entwickelt hat, entsprechen jene, die zu Stickoxydul führen und die man in den Gleichungen zusammenfassen kann:

$$\begin{aligned} NH_3 + NO(OH)_3 &= N_2O + 3H_2O \\ NH_2(OH) + N(OH)_3 &= \text{„} \quad \text{„} \\ NH(OH)_2 + NH(OH)_2 &= \text{„} \quad \text{„} \end{aligned}$$

Bei den beiden letzten, die sich mit großer Leichtigkeit auch in verdünnter Lösung vollziehen, geht der Entwicklung von Stickoxydul zweifellos die Bildung von untersalpetriger Säure voraus.

Das Dioxyammoniak reagiert unter Stickstoffentwicklung auch mit Hydrazin; in diesem Falle bildet sich gleichzeitig Ammoniak und

---

[1]) 0,3708 g Benzolsulfohydroxamsäure und 0,400 g Hydroxylaminchlorid entwickelten, bei Gegenwart von Kali, 52,5 ccm Stickstoff bei 13° und 753 mm. Daraus ergibt sich:

gefunden	berechnet
16,50	16,18

mit aller Wahrscheinlichkeit läßt sich die Reaktion durch die Gleichung ausdrücken:

$$N_2H_4 + NH(OH)_2 = NH_3 + N_2 + 2H_2O.$$

Die wenigen bis jetzt beigebrachten Beispiele sind genügend, um die schon früher erwähnten Analogien und Unterschiede hervorzuheben, denen man im Verhalten des Ammoniaks und seiner Oxydationsprodukte, Hydroxylamin (Oxyammoniak), Dioxyammoniak und salpetriger Säure (Trioxyammoniak) begegnet.

Ammoniak und Hydroxylamin reagieren beide mit der Karbonyl-, Cyan-, Nitrogruppe, mit den ungesättigten Verbindungen u. s. w.; seinerseits reagiert Hydroxylamin mit Aldehyden unter Bildung von Oximen:

$$R.COH + NH_2(OH) = R.CH:NOH + H_2O,$$

ebenso wie Dioxyammoniak sie in gleich leichter Weise in Hydroxamsäuren umwandelt:

$$R.COH + NH(OH)_2 = R.C(OH):NOH + H_2O.$$

Hydroxylamin und Dioxyammoniak reagieren mit den wahren Nitrosoderivaten, indem sie Diazoverbindungen geben:

$$R.NO + H_2N(OH) = R.N:NOH + H_2O$$

und Nitrosohydroxylamine:

$$R.NO + NH(OH)_2 = R.NO:NOH + H_2O.$$

Das Hydroxylamin kann sich, wie schon gesagt wurde, an Doppelbindungen anlagern und substituierte Hydroxylamine (Harries) geben; aus einigen Untersuchungen ergibt sich sehr wahrscheinlich, daß auch das Dioxyammoniak das gleiche tut, in diesem Falle unter Bildung von Oximen. Auch die salpetrige Säure reagiert mit ungesättigten Verbindungen, jedoch unter Bildung von etwas komplexeren Körpern, die aber in sehr einfacher Beziehung zu den Ausgangsprodukten stehen.

Die salpetrige Säure reagiert außerdem mit manchen Methylengruppen unter Bildung von Isonitrosoderivaten, z. B.:

$$>CH_2 + ON.OH = >C:NOH + H_2O;$$

wie einige in letzter Zeit begonnene Untersuchungen andeuten, scheint es, daß sich auch das Dioxyammoniak ebenso verhält:

$$>CH_2 + ONH = >C:NH + H_2O.$$

Die salpetrige Säure verwandelt sekundäre Amine in Nitrosamine

$$R_2.NH + NOOH = R_2N.NO + H_2O;$$

wir haben schon gesehen, wie die Bildung von Tetrazonen, von Diazoverbindungen und Hyponitriten durch Dioxyammoniak erklärt werden kann, indem man sich einer vollkommen analogen Reaktion bedient[1]).

§ 4.

Nitrierungen durch Salpetersäureester.

Wie wir zu Anfang gesehen haben, erhält man, wenn man Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat reagieren läßt, das Salz der Nitrohydroxylaminsäure, der (in dieser Form) mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur zukommt:

$$\begin{matrix} NOH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix}$$

und die man als das Tautomere des Nitrohydroxylamins

$$\begin{matrix} NH\,.\,OH \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$$

ansehen kann.

Diese Formeln stehen zueinander in derselben Beziehung wie eine organische Nitrosäure (Isonitroderivat) zur entsprechenden Nitroverbindung[2]):

$$\begin{matrix} R\,.\,CH \\ \| \\ NO_2H \end{matrix}$$

Isonitroderivat

$$\begin{matrix} R\,.\,CH_2 \\ | \\ NO_2 \end{matrix}$$

Nitroderivat

---

[1]) Dioxyammoniak reagiert auch mit den primären Nitroderivaten und ebenfalls mit Phenol; in letzterem Falle erhält man ein Produkt, das sich an der Luft intensiv blau färbt (wahrscheinlich Indophenol).

[2]) Meist wird die eine oder die andere Formel vorgezogen, wenn man das Verhalten der Körper, ihrer Salze und der Derivate, die sie liefern können, untersucht. Zum Beispiel erhält man bekanntlich aus dem Cyanid des Kaliums Nitrile und aus jenem des Silbers Isonitrile. Das Natriumsalz des Phenylnitramins liefert die Ester:

$$C_6H_5\,.\,N(R)\,.\,NO_2,$$

während das Silbersalz die Isomeren gibt

$$C_6H_5\,.\,N:NOO(R),$$

die der wahren Diazobenzolsäure entsprechen. Nach meiner Ansicht ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Eigenschaft der verschiedenen Metalle, sich an einen bestimmten Punkt des Moleküls zu begeben und sich je nach den Umständen an ein Element eher als an ein anderes (C, N, O u. s. w.) zu heften, in Beziehung

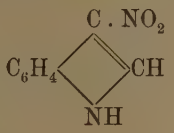
Die Nitrohydroxylaminsäure kann man also als die dem Nitrohydroxylamin entsprechende Nitrosäure ansehen; die Anwendung von Aethylnitrat in Gegenwart von Alkali bietet also ein neues Mittel zur Nitrierung, das geradenwegs die Salze der Nitrosäuren zu erhalten gestattet, ohne daß man den Umweg über die entsprechenden Nitroderivate nimmt. Das ist ein bemerkenswerter Vorteil, weil manche Nitroverbindungen, die in freiem Zustand sehr veränderlich sind, in Form von Salzen große Beständigkeit zeigen.

Man erhält, wie wir schon früher gesehen haben, auf diese Weise nicht nur leicht das Salz der Diazobenzolsäure

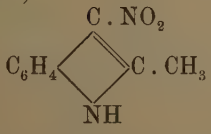
$$C_6H_5 . N : NOOH,$$

sondern mittels der neuen Reaktion ist es auch möglich geworden, Nitroverbindungen herzustellen, welche nach der alten Methode der direkten Nitrierung mittels salpetriger Säure (die in anderen Reihen und besonders in der aromatischen allgemeine Anwendung findet), zu erhalten nicht möglich war.

Auf diese Weise wurde das β-Nitroindol [1]) hergestellt:



und das β-Nitromethylindol [2])

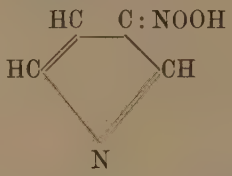


zu dem Werte ihrer elektrolytischen Lösungstension steht. Bekanntlich besitzen die Alkalimetalle eine starke Lösungstension im Gegensatz zu Silber und den anderen edlen Metallen. Die Lösungstension des Wasserstoffs hat einen dazwischenliegenden Wert; daraus erklärt sich vielleicht, weshalb es in einigen Fällen auch möglich gewesen ist, die beiden Formen einer Verbindung (z. B. Nitroderivate und Nitrosäuren) zu erhalten, obwohl unter gleichen Bedingungen eine allein beständig ist. Die Hypothese würde im Einklang mit der gegenwärtigen Annahme sein, welche die Valenz mit der elektrischen Ladung oder den Elektronen identifiziert. Wenn die Bindungen zwischen den Atomen von der elektrischen Ladung herrühren, so kann natürlich die Intensität, mit welcher das Elektron am Atom haftet, einen Einfluß auf die Stellung haben, die das Atom zum Angriff wählt.

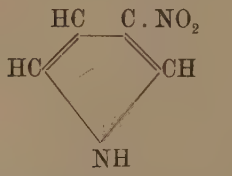
[1]) Angelico und Velardi, Rend. Lincei **13**, 1. Halbjahr, S. 241.

[2]) Angeli und Angelico, Rend. Lincei **12**, 1. Halbjahr, S. 344.

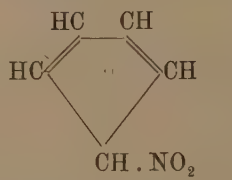
das identisch ist mit jenem, das man durch Oxydation von β-Nitrosomethylindol erhält; das Pyrrol selber liefert ein Salz, das zweifellos als das Natriumsalz der Pyrrolnitrosäure



anzusehen ist[1]), das sich von der tautomeren Form des β-Nitropyrrols herleitet:



Es ist endlich zu erwähnen, daß auf dieselbe Weise das Nitrocyklopentadien[2]) erhalten wurde:



und die Nitroderivate des Phenylacetesters:

$$C_6H_5 . CH(NO_2) . COOC_2H_5$$

und des Benzylcyanids[3]):

$$C_6H_5 . CH(NO_2) . CN.$$

Dieses Nitrierungsverfahren, das Stickstoff an Stickstoff oder Stickstoff an Kohlenstoff zu binden gestattet, bietet eine große Analogie mit dem synthetischen Verfahren, das auf die Anwendung der Karboxylester gegründet ist:

$$R . CO(OC_2H_5) + CH_2R_2 = R . CO . CH . R_2 + C_2H_5OH$$
$$NO_2(OC_2H_5) + H_2N . R = NO_2 . NH . R + \text{„}$$
$$NO_2(OC_2H_5) + H_2C . R_2 = NO_2 . CH . R_2 + \text{„}$$

---

[1]) Angeli, Angelico und Calvello, Rend. Lincei **11**, 2. Halbjahr, S. 16.
[2]) Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 667.
[3]) W. Wislicenus und A. Endres, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1194.

das in seinen Anwendungen so fruchtbar gewesen ist, und das vielleicht wie kein anderes zur Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen beigetragen hat.

Die Ester der Salpetersäure verhalten sich also analog wie die Karboxylester, und daher muß man annehmen, daß auch der Mechanismus, nach dem die Reaktion verläuft, in gleicher Weise zu erklären ist.

Veröffentlichungen,

aus denen die vorliegende Monographie entnommen ist.

1. Angeli, A., Sull'azione del nitrato di etile sopra l'idrossilammina. Rend. Lincei [1896] **5**, 1. Halbjahr, S. 120.
2. Angeli, A., Sopra la nitroidrossilammina. Gazzetta chimica [1896] **26** (II), S. 17.
3. Angeli, A., Ueber das Nitrohydroxylamin. Chemikerzeitung 1896, S. 176.
4. Angeli, A., Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, S. 1884 [1896].
5. Angeli, A., Ueber einige explosive Gemische. Chemikerzeitung 1897, S. 893.
6. Angeli, A., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1897] **27** (II), S. 357.
7. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni nitroderivati aromatici. Rend. Lincei [1899] **8**, 2. Halbjahr, S. 28.
8. Angeli, A., Sopra i nitrochetoni e gli ortonitroderivati. Rend. Lincei [1900] **9**, 1. Halbjahr, S. 41.
9. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1900] **30** (I), S. 593.
10. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra una reazione dei nitroderivati. Rend. Lincei [1900] **9**, 2. Halbjahr, S. 44.
11. Angeli, A., Sopra i tetrazoni. Rend. Lincei [1900] **9**, 2. Halbjahr, S. 180.
12. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcune reazioni del nitrossile. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 164.
13. Angeli, A. e Angelico, F., Ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 249.
14. Rimini, E., Sopra una reazione delle aldeidi. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 355.
15. Angeli, A., Sopra alcuni acidi dell'azoto. Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, S. 158.
16. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni composti dell'azoto. Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, S. 303.
17. Angelico, F. e Fanara, S., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1901] **31** (II), S. 15.
18. Angeli, A., Angelico, F. e Scurti, F., Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici. Rend. Lincei [1902] **11**, 1. Halbjahr, S. 555.
19. Angeli, A., Angelico, F. e Calvello, F., Sopra alcuni derivati del pirrolo. Rend. Lincei [1902] **11**, 2. Halbjahr, S. 16.

20. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra i nitropirroli. Rend. Lincei [1903] **12**, 1. Halbjahr, S. 344.
21. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni acidi idrossammici. Gazzetta chimica [1904] **34** (II), S. 50.
22. Angelico, F. e Velardi, G., Sopra il nitroindolo. Rend. Lincei [1904] **13**, 1. Halbjahr, S. 241.
23. Angeli, A., Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, S. 2390 [1904].
24. Angeli, A. e Angelico, F., Nuove reazioni del nitrossile. Rend. Lincei [1904] **13**, 2. Halbjahr, S. 67.
25. Velardi, G., Sopra la ricerca dei composti aldeidici. Gazzetta chimica [1904] **34** (II), S. 66.
26. Angeli, A. e Castellana, V., Sopra una reazione delle ammine secondarie. Rend. Lincei [1905] **14**, 1. Halbjahr, S. 272.
27. Angeli, A. e Maragliano, G., Sopra la nitrazione delle ammine. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 127.
28. Angeli, A., Sopra alcuni composti dell'azoto. Memorie Lincei [1905] S. 83.
29. Angeli, A. e Angelico, F., Una nuova reazione delle biossiammoniaca. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 411.
30. Angeli, A. e Castellana, V., Sopra alcuni composti azotati. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 657.
31. Angeli, A. e Marchetti, G., Sopra gli azossicomposti. Rend. Lincei [1906] **15**, 1. Halbjahr, S. 480.
32. Angeli, A. e Marino, L., Sopra una nuova reazione della biossiammoniaca. Leipzig, Lieben-Festschrift [1906].
33. Angeli, A. e Marchetti, G., Ricerche sopra gli ossipirroli. Rend. Lincei [1907] **16**, 1. Halbjahr, S. 271.
34. Angeli, A. e Marchetti, G., Ricerche sopra gli indoli. Rend. Lincei [1907] **16**, 1. Halbjahr, S. 381.

Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen.

Von

Dr. Kurt Brand,

Privatdozent der Chemie an der Universität zu Gießen.

Einleitung.

Die an den Elektroden unter dem Einflusse des elektrischen Stromes entstehenden Stoffe sind, vom elektrochemischen Standpunkt aus betrachtet, entweder primären oder sekundären Ursprungs.

Primäre Produkte entstehen im allgemeinen durch Vereinigung von auf den Elektroden entladenen Ionen. Bei der Elektrolyse von Salzsäure zwischen unangreifbaren Elektroden bildet sich an der Kathode Wasserstoffgas, an der Anode Chlorgas. Beide Elemente sind Produkte primärer Elektrodenvorgänge, nämlich der Vereinigung entladener Wasserstoff- bezw. Chlorionen:

$$2\,H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow 2\,H \longrightarrow H_2$$
$$2\,Cl' + 2\oplus \longrightarrow 2\,Cl \longrightarrow Cl_2.$$

Bei der Wechselwirkung entladener Ionen mit dem Lösungsmittel oder einem in der Lösung enthaltenen Stoffe resultieren sekundäre Produkte. So darf der bei der Elektrolyse nicht zu verdünnter Kalilauge an der Kathode entstehende Wasserstoff — hohe Stromdichte vorausgesetzt — als das Produkt eines sekundären Elektrodenvorgangs, der Einwirkung von entladenen Kaliumionen auf Wasser angesehen werden:

$$2\,K^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow 2\,K$$
$$2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2.$$

Auch der bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an der Anode auftretende Sauerstoff verdankt bei hoher Anodenstromdichte seine Bildung nicht der primären Wasserzersetzung, also nicht der Vereinigung der auf der Anode entladenen Hydroxyl- bezw. Sauerstoffionen

zu Molekülen ($4\,OH \longrightarrow 2\,H_2O + O_2$ bezw. $2\,O \longrightarrow O_2$), sondern in der Hauptsache der Einwirkung von entladenen Schwefelsäureanionen auf Wasser, also einem sekundären Elektrodenvorgang:

$$2\,SO_4'' + 4\oplus \longrightarrow 2\,SO_4$$
$$2\,SO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4 + O_2.$$

In der organischen Elektrochemie sind, entsprechend der geringen Ionisationstendenz organischer Verbindungen, primäre Elektrodenvorgänge von vornherein nur auf wenige Körperklassen beschränkt. Besondere Bedeutung haben sie für die Elektrolyse organischer Karbonsäuren gewonnen.

Elektrolysiert man eine wäßrige Lösung von essigsaurem Natrium zwischen unangreifbaren Elektroden, so erhält man an der Kathode Wasserstoff, an der Anode dagegen Aethan und Kohlendioxyd. Aethan und Kohlendioxyd entstehen infolge eines primären Anodenvorgangs, nämlich durch Vereinigung zweier entladener Essigsäureanionen zu einem Molekül Aethan und 2 Molekülen Kohlendioxyd:

$$2\,CH_3\cdot COO' + 2\oplus \longrightarrow 2\,CH_3\cdot COO \longrightarrow CH_3\cdot CH_3 + 2\,CO_2.$$

Im Gegensatz zu den primären Elektrodenvorgängen haben die sekundären, die sich infolge der Wechselwirkung organischer Verbindungen mit entladenen Ionen vollziehen, vielseitige Bedeutung für die organische Chemie gewonnen. Für das Zustandekommen sekundärer elektrochemischer Reaktionen ist es nicht erforderlich, daß die betreffende organische Verbindung Ionen liefert; sie muß nur so weit im Elektrolyten gelöst sein, daß eine unmittelbare Berührung mit den Elektroden stattfindet. Diese Voraussetzung ist leicht erfüllbar, da als Lösungsmittel für organische Stoffe Mischungen von Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig etc. mit Wasser Verwendung finden können.

Entladene Kationen besitzen Reduktions-, entladene Anionen Oxydationswirkung.

Die Reduktion durch entladene Kationen, z. B. durch entladene Wasserstoffionen, bewirkt entweder Wasserstoffanlagerung:

$$X + 2\,H\cdot + 2\ominus \longrightarrow XH_2$$

oder Sauerstoffentziehung:

$$XO + 2\,H\cdot + 2\ominus \longrightarrow X + H_2O.$$

Elektrochemische Oxydationen rufen entweder Wasserstoffabspaltung:

$$XH_2 + 2\,OH' + 2\oplus \longrightarrow X + 2\,H_2O$$

oder Sauerstoffaddition hervor:

$$X + 2OH' + 2\oplus \longrightarrow XO + H_2O.$$

Sowohl Reduktion wie Oxydation können von Substitutionsvorgängen begleitet sein. Z. B. liefert Chlorpikrin bei der kathodischen Reduktion Salzsäure und Methylamin:

$$CCl_3 \cdot NO_2 + 12H \cdot + 12\ominus \longrightarrow CH_3 \cdot NH_2 + 3HCl + 2H_2O;$$

hier bewirkt also der Wasserstoff außer der Reduktion der Nitrogruppe auch noch Ersatz des Chlors durch Wasserstoff.

Nach dem eben Gesagten läßt sich die organische Elektrochemie in drei Gebiete einteilen:

1. Elektrolyse organischer Karbonsäuren,
2. Elektrochemische Reduktion und
3. Elektrochemische Oxydation organischer Verbindungen.

Die Elektrolyse organischer Karbonsäuren hat zur Zeit fast nur wissenschaftliche Bedeutung. Der elektrochemischen Oxydation stehen vorläufig noch so große Schwierigkeiten im Wege, daß sie nur ausnahmsweise mit Erfolg angewandt werden kann. Dagegen steht die Reduktion organischer Verbindungen infolge ihrer wissenschaftlichen und technischen Wichtigkeit im Vordergrunde des Interesses.

Die elektrochemische Reduktion läßt sich wahrscheinlich auf alle organischen Verbindungen anwenden, die auch auf rein chemischem Wege reduzierbar sind. Vor den rein chemischen Reduktionsmethoden hat die elektrochemische den großen Vorzug, daß sie Lösungen des Reduktionsproduktes liefert, die außer dem zur Stromleitung nötigen Elektrolyten keine fremden Bestandteile enthalten, also vor allen Dingen nicht die oft lästigen Oxydationsprodukte des Reduktionsmittels (Zn-Salze, Sn-Salze, $Na_2S_2O_3$ etc.). Die Reindarstellung der Reduktionsprodukte bereitet also bei ihrer elektrochemischen Bildungsweise meist weniger Schwierigkeiten als bei der rein chemischen. Zudem gestattet die elektrochemische Reduktion durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen (Begrenzung des Kathodenpotentials, Anwendung besonderer Elektrodenmetalle etc.) eine genaue Abstufung der Reduktionsenergie und auf Grundlage des Faradayschen Gesetzes eine genaue Abmessung der Reduktionsdauer.

Besondere Bedeutung hat die elektrochemische Reduktion für Nitro- und Karbonylverbindungen erlangt, sowie für die mit diesen in struktureller oder genetischer Beziehung stehenden Körperklassen.

In der vorliegenden Monographie soll versucht werden, ein Bild von dem gegenwärtigen Stand der elektrochemischen Reduktion organischer Nitrokörper und verwandter Verbindungen zu geben.

Dank der zahlreichen Experimentalarbeiten ist das zu behandelnde Gebiet einer der umfangreichsten und wichtigsten Zweige der organischen Elektrochemie geworden und hat nicht nur hohe wissenschaftliche, sondern auch große technische Bedeutung erlangt. Die organische Chemie verdankt ihr außer der Aufklärung der Vorgänge bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zahlreiche bequeme Darstellungsmethoden für eine Reihe von Körperklassen, die auf rein chemischem Wege entweder nicht oder nur sehr schwierig zugänglich waren. Der chemischen Industrie hat sie eine Reihe bequemer und eleganter Verfahren zur Erzeugung wertvoller Farbstoffzwischenprodukte geschenkt.

Ihrer unbequemen Darstellungsweise entsprechend sind aliphatische Nitroverbindungen nur vereinzelt auf ihr kathodisches Verhalten untersucht worden. Immerhin haben die wenigen bisher vorliegenden Versuche doch recht bemerkenswerte Tatsachen zu Tage gefördert, so daß ihre Besprechung gerechtfertigt erscheint.

Dagegen hat die elektrochemische Reduktion der aromatischen Mononitroverbindungen, die leicht zugänglich sind, und deren Reduktionsprodukte technische Wichtigkeit haben, eine sehr vielseitige und eingehende Bearbeitung gefunden. Im großen und ganzen sind wir daher über die hier obwaltenden chemischen und elektrochemischen Verhältnisse aufs beste unterrichtet, und der größte Teil der vorliegenden Schrift wird sich mit den aromatischen Mononitroverbindungen befassen.

Im Anschluß an die Reduktion der aromatischen Mononitroverbindungen wird die der aromatischen Nitrosoverbindungen, die ja zu den Nitroverbindungen in naher Beziehung stehen, behandelt werden.

Weniger eingehend als die Mononitroverbindungen sind die aromatischen Polynitroverbindungen in Bezug auf ihr Verhalten bei der elektrochemischen Reduktion studiert worden, da es lange Zeit an einer brauchbaren Methode, namentlich zu ihrer partiellen Reduktion, fehlte.

Zum Schluß wird noch das kathodische Verhalten der Nitrosamine und Nitramine betrachtet werden.

Erster Abschnitt.

Elektrochemische Reduktion aliphatischer Nitroverbindungen.

Ueber die elektrochemische Reduktion aliphatischer Nitroverbindungen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor. Allgemeine Gesetzmäßigkeiten über ihr Verhalten bei der Reduktion in saurer Lösung an Nickelelektroden fand Pierron[1]).

In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung werden sie bei 15 bis 20° entsprechend der Gleichung

$$R \cdot NO_2 + 4H \longrightarrow R \cdot NH(OH) + H_2O$$

in β-Alphylhydroxylamine umgewandelt, während bei 70 bis 75° die zugehörigen Amine entstehen:

$$R \cdot NO_2 + 6H \longrightarrow R \cdot NH_2 + 2H_2O.$$

So liefert: Nitromethan $CH_3 \cdot NO_2$: β-Methylhydroxylamin $CH_3 \cdot NH(OH)$ bezw. Methylamin $CH_3 \cdot NH_2$; Nitroäthan $C_2H_5 \cdot NO_2$: β-Aethylhydroxylamin $C_2H_5 \cdot NH(OH)$ bezw. Aethylamin $C_2H_5 \cdot NH_2$: n-Nitropropan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NO_2$: β-n-Propylhydroxylamin $C_3H_7 \cdot NH(OH)$ bezw. n-Propylamin $C_3H_7 \cdot NH_2$.

Wesentlich anders verläuft die Reduktion in konzentrierter Salzsäure oder 90%iger Schwefelsäure. Hier entsteht zunächst als Reduktionszwischenprodukt das Oxim des entsprechenden Aldehyds, das unter dem Einfluß konzentrierter Säuren in den Aldehyd und in Hydroxylamin zerfällt. Den Reduktionsverlauf beim Nitromethan gibt folgendes Schema wieder:

$$\text{I.}\quad CH_3 \cdot NO_2 + 2H \longrightarrow CH_3 \cdot N\!<\!\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} \longrightarrow CH_2{=}N \cdot OH + H_2O.$$

$$\text{II.}\quad CH_2{=}N \cdot OH + H_2O \longrightarrow CH_2O + H_2N \cdot OH.$$

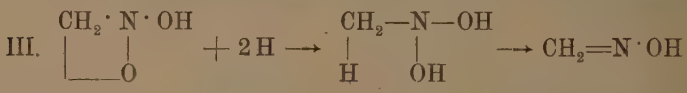
Es bildet sich also zunächst Methyldihydroxylamin, das unter dem Einfluß von konzentrierter Salzsäure bezw. Schwefelsäure Wasser abspaltet und in Formaldoxim übergeht. Diese Anhydrisierung ist mit der Aethylenbildung aus Aethylalkohol vergleichbar:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH \longrightarrow CH_2{=}CH_2 + H_2O.$$

---

[1]) Pierron, Bull. Soc. Chim. **21**, 780 ff. [1899]; J. d. Elektrochem. **6**, 372 [1900]; Z. f. Elektrochem. **7**, 18 [1900].

Das entstandene Formaldoxim nimmt Wasser auf unter Bildung von Formaldehyd und Hydroxylamin. Legt man die von Knoevenagel und Flürscheim[1]) für aliphatische Nitroverbindungen bevorzugte Formel zu Grunde, so nimmt obige Gleichung folgende Gestalt an:



Gleichung III und II führen also zu demselben Resultat.

Auf Veranlassung von Elbs hat Frank[2]) die elektrochemische Reduktion des Chlorpikrins studiert. Er erhielt in schwach schwefelsaurer Lösung an Platinelektroden in guter Ausbeute β-Methylhydroxylamin (I.), während an Bleielektroden unter den gleichen Bedingungen Methylamin (II.) entstand:

$$\text{I. } CCl_3 \cdot NO_2 + 10\,H \longrightarrow CH_3 \cdot NH(OH) + 3\,HCl + H_2O;$$
$$\text{II. } CCl_3 \cdot NO_2 + 12\,H \longrightarrow CH_3 \cdot NH_2 + 3\,HCl + 2\,H_2O.$$

An Bleielektroden geht also die Reduktion weiter als an Platinelektroden, eine Beobachtung, die mit den Befunden von Elbs und Silbermann[3]) bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in bestem Einklang steht.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß nach den Angaben der Firma Boehringer u. Söhne[4]) Phenylnitromethan in wäßriger Suspension oder alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Salzsäure sowohl an Zinnkathoden als auch an solchen von anderem Material, dann aber in Gegenwart eines Zinnsalzes, in Benzylamin übergeht:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2 + 6\,H \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2 + 2\,H_2O.$$

---

[1]) Knoevenagel und Flürscheim, Journ. pr. Chem. (2) **66**, 16 ff. [1902].
[2]) Michel Frank, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.
[3]) Vergl. S. 85.
[4]) D.R.P. 116942. Z. f. Elektrochem. **7**, 570 [1900]. Vergl. S. 88.

Zweiter Abschnitt.

A. Allgemeiner Teil.

Elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitro- und Nitrosoverbindungen.

Um die Erforschung der Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen haben sich in erster Linie Elbs, Häußermann, Gattermann, Haber und Löb verdient gemacht. Buchner verdanken wir eine Reihe technisch wichtiger elektrochemischer Reduktionsverfahren.

Wie wir im I. Kapitel dieses Abschnittes sehen werden, sind die direkten Produkte der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen:

Nitrosokörper . . . R—NO,
β-Arylhydroxylamine . R—NH(OH),
Aminoverbindungen . R—NH_2.

Aus ihnen entstehen infolge rein chemischer Umwandlungen — zum Teil unter gleichzeitiger Weiterreduktion — hauptsächlich

Aminooxyverbindungen $R{<}^{OH}_{NH_2}$,

Halogenamine . . . $R{<}^{Cl}_{NH_2}$,

Azoxyverbindungen . $R{\cdot}N(O){-}N{\cdot}R$,
Azoverbindungen . . $R{\cdot}N{=}N{\cdot}R$,
Hydrazoverbindungen . $R{\cdot}NH{-}NH{\cdot}R$,
Benzidinderivate . . $NH_2{\cdot}R{-}R{\cdot}NH_2$.

Außerdem ist noch die Bildung heterocyklischer Verbindungen, anomaler Kondensationsprodukte u. s. w. beobachtet worden.

Welcher Art die bei der elektrochemischen Reduktion eines aromatischen Mononitrokörpers resultierende Verbindung ist, und in welcher Menge sie entsteht, hängt in erster Linie von der Natur des angewandten Nitrokörpers ab. Maßgebend sind ferner die dem Katholyten zugeführte Strommenge, die Reduktionsenergie der Kathode, die Reduktionsgeschwindigkeit des angewandten Nitrokörpers bezw. der ent-

stehenden Reduktionszwischenprodukte, sowie die Umwandlungsgeschwindigkeit der letzteren.

Die Reduktionsenergie der Kathode hängt von ihrem Potential ab. Die Reduktionsgeschwindigkeit des angewandten Nitrokörpers bezw. die Reduktionszwischenprodukte und die Umwandlungsgeschwindigkeit dieser sind Funktionen ihrer chemischen Konstitution. Sie werden katalytisch beeinflußt durch die chemische und physikalische Beschaffenheit der Kathode einer- und durch die Zusammensetzung des Katholyten anderseits.

Will man also ein klares Bild von den Vorgängen, die sich bei der elektrochemischen Reduktion eines Nitrokörpers im Kathodenraum abspielen, gewinnen, so muß man den chemischen und den elektrischen Verhältnissen die gleiche Aufmerksamkeit schenken. In hervorragendem Maße werden dieser Forderung die Arbeiten von Haber gerecht, die wir auf den nächsten Seiten kennen lernen werden.

Kapitel I.

Das Habersche Reduktionsschema.

Haber hat auf Grund eigener Untersuchungen am Nitrobenzol und unter Berücksichtigung der Arbeiten anderer Forscher eine Theorie der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen aufgestellt. Diese Theorie gewährt uns nicht nur einen klaren Einblick in die elektrischen und chemischen Vorgänge an der Kathode, sondern sie gestattet auch die verborgenen Fäden zu finden, welche diese mit jenen verbinden. Scheinbar miteinander in keinem Zusammenhang stehende Reaktionen stellt sie miteinander in Parallele, indem sie diese von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachtet. Die einzelnen Reduktionsstufen und -produkte zu einem Schema vereinigend, bringt Haber[1]) deren Beziehungen zueinander zum Ausdruck. Indem das Habersche Schema hier zusammenzufassen, dort zu scheiden gestattet, gelingt es mit seiner Hilfe Ordnung zu bringen in das Wirrsal der zahlreichen Tatsachen, welche die Forschung auf dem Gebiete der kathodischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in kurzer Zeit zu Tage gefördert hat.

Deshalb soll in dieser Monographie zunächst auf die Haberschen

[1]) Haber, Z. f. Elektrochem. 4, 506 [1898]; J. d. Elektrochem. 5, 414 [1899]. Haber und Schmidt, Z. f. phys. Chem. 32, 271 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 251, 459 [1901].

Arbeiten, als deren wichtigstes Ergebnis das „Habersche Schema" anzusehen ist, eingegangen werden.

Nach dem Vorbilde Habers[1]) werden zunächst die Vorgänge, die sich bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung abspielen, besprochen werden, obgleich hier die Verhältnisse verwickelter liegen als bei der Reduktion in saurer Lösung.

a) Die Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung.

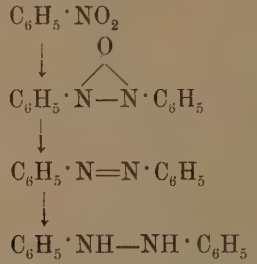
Nach Haber wird die Reduktion des Nitrobenzols sowohl in alkalischer wie in saurer Lösung durch die auf der Kathode entladenen Wasserstoffionen bewirkt. Der Haberschen Arbeitsmethode liegt der Gedanke zu Grunde, daß „Oxydations- und Reduktionsprozesse in erster Linie von dem Potential der Elektrode abhängen, an welcher sie ablaufen, und Stromdichte, Stromdauer und Elektrodenmaterial nur insofern bedeutsam sind, als sie das Elektrodenpotential und seine Aenderungen im Gange der Elektrolyse bestimmen".

Haber berücksichtigte deshalb bei seinen Untersuchungen nicht nur die rein chemischen Vorgänge, sondern wandte seine Aufmerksamkeit auch auf die an der Kathode herrschenden elektrischen Verhältnisse.

Taucht man eine platinierte Platinelektrode in eine Lösung von 25,0 g Nitrobenzol und 40,0 g Aetznatron in 50,0 g Wasser und 350 g Alkohol, so nimmt die Platinelektrode gegen die Dezinormalelektrode $\left[\text{Hg} \mid \text{HgCl} \mid \text{KCl}\,\frac{\text{N}}{10}\right]$ das Potential von — 0,72 Volt an. Polarisiert man sie kathodisch [D.K. = 3,5 A./qdcm], so sinkt ihr Potential während der Elektrolyse dauernd und erreicht schließlich den Wert von — 1,29 Volt, indem gleichzeitig Wasserstoffbläschen an der Kathode auftreten. Bei niederer Stromdichte [D.K. = 1,25 A./qdcm] beträgt das Kathodenpotential der Platinelektrode in obiger Lösung anfangs nur — 0,92 Volt, wird aber auch bei dieser niederen Stromdichte im Verlaufe der Elektrolyse immer negativer und gelangt schließlich auch unter diesen Bedingungen bei dem Werte der lebhaften Wasserstoffentwicklung an. Da das Potential die Reduktionskraft der Kathode bestimmt, so wächst diese mit anderen Worten auch bei niederer Stromdichte während der Dauer der Elektrolyse bis zu einem maximalen Werte. Nach Haber „ist die Wirkung dieses

[1]) Haber, Z. f. Elektrochem. **4**, 506 [1898].

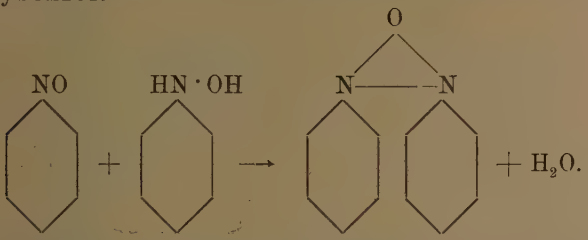
Vorgangs zu vergleichen mit der, die bei einer rein chemischen Reduktion erzielt wird, wenn sukzessive immer neue und immer stärker wirkende reduzierende Agentien in den Prozeß eingeführt werden. Handelt es sich um einen Prozeß, welcher einstufig und eindeutig verläuft, wie etwa um die Reduktion von Chlor zu Salzsäure, so ist das Verfahren ohne Bedenken; handelt es sich aber um ein Produkt, welches in mehreren Stufen reduziert werden kann, so wird die konstante Stromdichte Uebereinanderlagerung der Prozesse bedingen, wo das konstante Kathodenpotential Sonderung und Scheidung ermöglicht". Unter Berücksichtigung dieser Ueberlegung hoffte Haber das damals übliche Schema der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung:



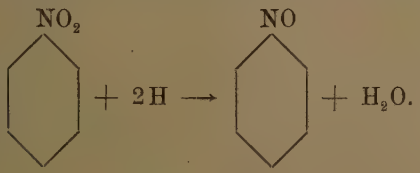
durch Einhalten eines bestimmten Kathodenpotentials während der Elektrolyse stufenweise realisieren zu können. Es gelang ihm tatsächlich bei einem konstanten Potential der Kathode von — 0,93 Volt in alkoholisch-alkalischer Lösung Azoxybenzol in einer Ausbeute von 76 % zu gewinnen. Zu Gunsten eines dauernden Potentials von — 0,93 Volt mußte im Verlaufe der Elektrolyse die Stromdichte von 0,5 A./qdcm auf den zehnten Teil reduziert und schließlich der Versuch abgebrochen werden, als auch bei dieser minimalen Stromdichte das Potential noch fiel. Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin konnten bei diesem Versuche nur in geringer Menge beobachtet werden. Anilin schien in größerem Betrage als Hydrazobenzol vorhanden zu sein, so daß vermutet werden konnte, Anilin sei über Hydrazobenzol entstanden. In diesem Falle müßte Hydrazobenzol also schon bei einem Kathodenpotential von — 0,93 Volt in alkoholisch-alkalischer Lösung gespalten werden. Läßt man aber auf eine alkoholisch-alkalische Hydrazobenzollösung bei einem Kathodenpotential von —1,3 bis —1,4 Volt das Achtfache der Strommenge, die theoretisch zur Spaltung des angewandten Hydrazobenzolquantums nötig ist, einwirken, so entstehen nur Spuren von Anilin. Auch mit Hilfe des Elbsschen Kunstgriffs, d. i. Ersatz der Platinkathode durch eine solche von Zink, konnte eine

mehr als spurenweise Reduktion des Hydrazobenzols zu Anilin nicht erreicht werden, obschon an der Zinkkathode [D.K. = 2 A./qdcm] ein Potential von — 1,78 Volt herrschte. Seine große Beständigkeit einer so kräftigen Reduktionsenergie gegenüber, wie sie Kathoden mit dem Potentiale von —1,3 bis —1,4 und —1,7 Volt darstellen, schließt Hydrazobenzol als Quelle für das bei dem obigen Versuche gebildete Anilin aus. Demnach muß für die Anilinbildung ein anderes Zwischenprodukt in Betracht kommen und dieses ist, wie wir gleich sehen werden, β-Phenylhydroxylamin.

Nach Eug. Bamberger[1]) vereinigen sich Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin unter dem Einfluß von Natronlauge sofort zu Azoxybenzol:



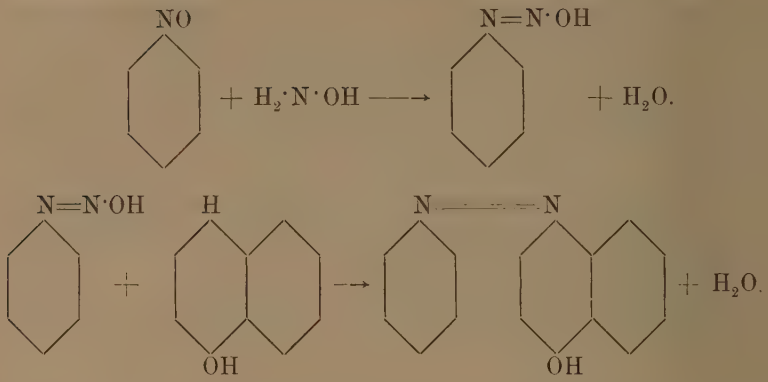
Falls diese Reaktion auch für die Entstehung des Azoxybenzols bei der kathodischen Reduktion des Nitrobenzols in Betracht kommt, so muß die erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols das Nitrosobenzol sein:



Trotz der großen Veränderlichkeit des Nitrosobenzols gelang es Haber doch dessen intermediäre Bildung bei der Reduktion von Nitrobenzol nachzuweisen. Fügt man zu der alkoholisch-alkalischen Lösung des Nitrobenzols salzsaures Hydroxylamin und α-Naphtol und reduziert sie 2 Stunden lang [D.K. = 0,5 bis 0,6 A./qdcm, K.Pot. = — 0,9 bis 0,92 Volt], so zeigt schon die rote Farbe des Katholyten, daß sich ein Farbstoff — und zwar Benzolazo-α-Naphtol — gebildet hat: Nitrosobenzol kondensiert sich mit Hydroxylamin zu Diazobenzolhydrat, das mit α-Naphtol unter Bildung von Benzolazo-α-Naphtol kuppelt:

---

[1]) E. Bamberger, Ber. Ber. **30**, 2278 [1897].

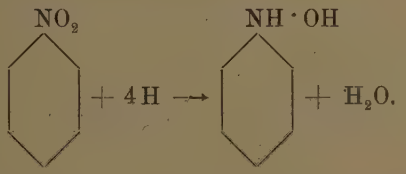


Es gelingt nicht, das Nitrosobenzol in Substanz zu fangen, weil es einerseits durch Alkalien rasch verändert wird, anderseits aber ein viel kräftigerer Depolarisator als Nitrobenzol ist. Während eine alkoholisch-alkalische Lösung von Nitrobenzol einer Platinelektrode das Potential von — 0,78 Volt erteilt, zwingt ihr eine entsprechende Lösung von Nitrosobenzol ein Potential von — 0,48 Volt auf. Da die Elektrode bei kathodischer Polarisation niemals positiver werden kann, so kann Nitrosobenzol stets nur in jenen verschwindend geringen Spuren vorhanden sein, welche das Potential der Kathode noch nicht heben, und muß sofort zu β-Phenylhydroxylamin reduziert werden, wenn man es nicht wie oben durch Ueberführung in eine beständigere Substanz der Reduktion entzieht.

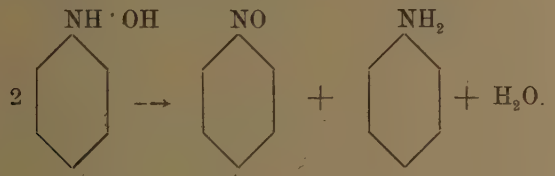
Die zweite für die Bildung von Azoxybenzol nötige Komponente, das β-Phenylhydroxylamin, ließ sich sogar in Substanz fassen. Da β-Phenylhydroxylamin gegen alkalische Flüssigkeiten — also gegen hohe Hydroxylionenkonzentration — außerordentlich empfindlich ist, so reduzierte Haber Nitrobenzol in einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung, der zur Verminderung der Hydroxylionenkonzentration Chlorammonium zugefügt worden war. Bei Anwendung einer Platinschlange, durch die kaltes Wasser floß, erhielten Haber und Schmidt[1]) β-Phenylhydroxylamin in einer Stromausbeute von 38 % neben 21 % Azoxybenzol. Bei Ersatz der Platin- durch eine Bleischlange verschlechtert sich die Ausbeute an Phenylhydroxylamin etwas. Die zweite Reduktionsstufe des

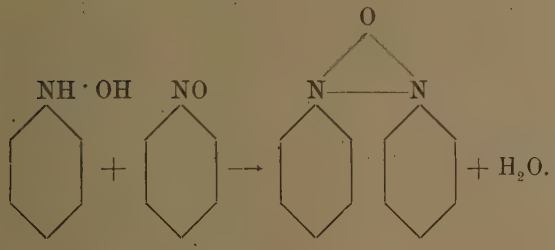
[1]) Haber und Schmidt, Z. f. phys. Chem. **32**, 272 [1900]; J. d. Elektrochemie **7**, 251, 459 [1901].

Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung ist also β-Phenylhydroxylamin



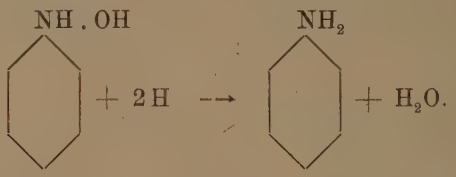
β-Phenylhydroxylamin wandelt sich unter dem Einfluß von Alkalien in Azoxybenzol und Anilin um. Der Vorgang wird durch folgende Gleichungen veranschaulicht:





Zwei Moleküle Phenylhydroxylamin gehen in ein Molekül Anilin und ein Molekül Nitrosobenzol über; letzteres vereinigt sich mit einem weiteren Molekül β-Phenylhydroxylamin zu Azoxybenzol. Nach dieser ebenfalls zuerst von Eug. Bamberger beobachteten Reaktion entsteht also neben Azoxybenzol immer Anilin und zwar halb so viel Anilin wie Azoxybenzol. Diese Umwandlung des β-Phenylhydroxylamins kann aber für die Bildung des Azoxybenzols bei dem oben beschriebenen Haberschen Versuch nicht oder nur in ganz untergeordnetem Maße in Betracht kommen, da Haber nur ganz geringe Mengen Anilin erhielt. Vielmehr entsteht Azoxybenzol bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung durch Kondensation von direkt entstandenem Nitrosobenzol mit β-Phenylhydroxylamin. Der Vorgang bei der Azoxybildung ist also folgender: Der Strom führt Nitrobenzol in Nitrosobenzol und dieses in β-Phenylhydroxylamin

über, welches sich unter dem Einfluß der Natronlauge mit nachgebildetem Nitrosobenzol zu Azoxybenzol vereinigt. Dieses wird umso reiner sein, einen je höheren Wert das bei dem Versuch herrschende Kathodenpotential besitzt, d. h. je geringer die Reduktionsenergie der Kathode ist. Bei tiefer liegendem Kathodenpotential wird das β-Phenylhydroxylamin mit einer Geschwindigkeit gebildet, die es der Reaktion mit Nitrosobenzol zum Teil entzieht. Das β-Phenylhydroxylamin fällt dann entweder der Umwandlung durch Alkali oder der Weiterreduktion zum Anilin anheim:



Die Quelle für das bei der Darstellung von Azoxybenzol in geringer Menge beobachtete Anilin ist also ebenfalls β-Phenylhydroxylamin.

Nach Elbs [1]) wird Nitrobenzol bei der elektrochemischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung bei hoher Stromdichte fast quantitativ in Azobenzol und, wenn man entsprechend größere Strommengen unter Herabsetzung der Stromdichte, nachdem die Azostufe erreicht worden ist, anwendet, in Hydrazobenzol übergeführt. Es fragt sich nun, auf welche Weise Azo- bezw. Hydrazobenzol entstehen. Früher nahm man allgemein an, daß Azoxybenzol bei der Reduktion in Azobenzol übergehe. Aber schon Alexjeff [2]), der anfangs diese allgemein verbreitete Ansicht teilte, stellte später fest, daß das Reduktionsprodukt des Azoxybenzols Hydrazobenzol und nicht Azobenzol ist. Das gleiche Verhalten wie bei der chemischen zeigt Azoxybenzol nach Haber bei der kathodischen Reduktion; auch hier geht es in Hydrazobenzol über. Immerhin lag noch die Möglichkeit vor, daß hierbei Azobenzol die Rolle eines dem Nitrosobenzol ähnlichen leicht reduzierbaren und deshalb ohne weiteres nicht faßbaren Zwischenprodukts spielt. Daß dies jedoch nicht der Fall ist, geht einerseits aus den Untersuchungen von Elbs [3]), nach denen Azobenzol nur schwierig und langsam reduzierbar ist, anderseits aus den Potential-

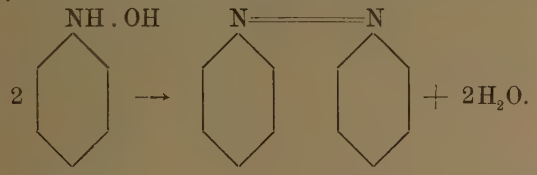
[1]) Elbs und Kopp, Z f. Elektrochem. **5**, 108 (1898); J. d. Elektrochem. **5**. 434 [1899].

[2]) Kritische Zeitschr. f. Ch. 1867, 33. Werigo, Ann. **165**, 203 [1873].

[3]) Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 108 [1898].

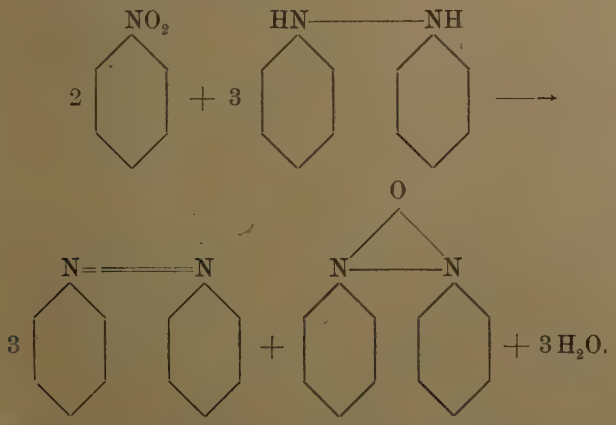
messungen von Haber[1]) hervor. Während eine Platinelektrode in einer Azobenzollösung bei 20° und einer Stromdichte von 0,1 A./qdcm innerhalb der ersten 0,08 Ampèrestunden ein Potential von — 1,07 Volt zeigt, nimmt sie unter den gleichen Bedingungen in einer Azoxybenzollösung ein Potential von — 1,05 Volt an. Bei 50° ändern sich diese Werte nicht beträchtlich. Azoxy- und Azobenzol sind also gleich schlechte Depolarisatoren.

Nach Eug. Bamberger[2]) spaltet β-Phenylhydroxylamin beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Azobenzol Wasser ab:



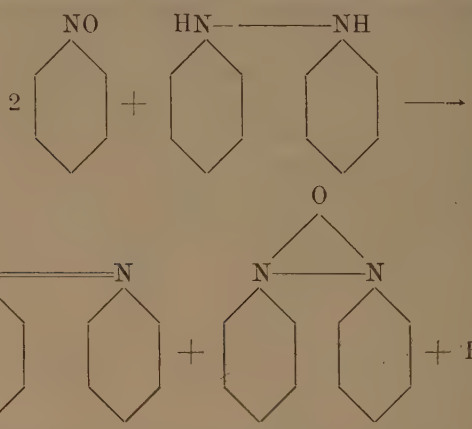
Unter den von Elbs gewählten Reduktionsbedingungen verläuft diese Reaktion nach den Versuchen Habers nur höchst unvollkommen, da in der Hauptsache Azoxybenzol neben Anilin gebildet wird. Sie kommt also für die glatte Bildung des Azobenzols nach dem Elbsschen Verfahren nicht in Frage.

Nun wird Hydrazobenzol von Nitrobenzol in Gegenwart von Alkali sehr rasch zu Azobenzol oxydiert, indem Nitrobenzol gleichzeitig in Azoxybenzol übergeht:

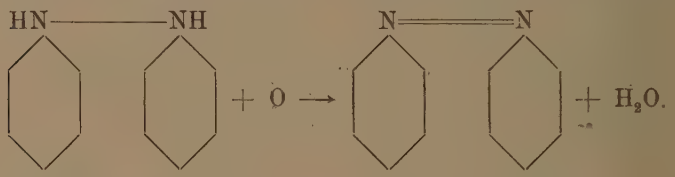


[1]) Haber und Schmidt, Z. f. phys. Chem. **32**, 271 [1900].
[2]) Bamberger und Brady, Ber. Ber. **33**, 274 [1900].

Aehnlich reagieren Nitroso- und Hydrazobenzol miteinander:



Außerdem vermag auch Luftsauerstoff, der bei der Elbsschen Reduktionsmethode nicht ganz ausgeschlossen wird, namentlich in Gegenwart von Alkali[1]), Hydrazobenzol sehr rasch zu Azobenzol zu oxydieren:



Haber sieht deshalb Hydrazobenzol als Zwischenprodukt für die Bildung von Azobenzol an und gibt für den Reduktionsverlauf bei Anwendung der Elbsschen Methode folgende Erklärung:

Der Strom reduziert Nitrobenzol zu Nitrosobenzol und dieses zu β-Phenylhydroxylamin. Letztere beiden Stoffe kondensieren sich zu

---

[1]) Manchot, Ann. **314**, 193. Manchot und Herzog, Ann. **316**, 331. Genauer entspricht die Oxydation des Hydrazobenzols der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . NH \\ | \\ C_6H_5 . NH \end{array} + \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 . N \\ \| \\ C_6H_5 . N \end{array} + \begin{array}{c} HO \\ | \\ HO \end{array},$$

denn 1 Mol. Hydrazobenzol absorbiert 1 Mol. Sauerstoff unter Bildung von Azobenzol und Wasserstoffsuperoxyd. Vergl. Engler und Weißberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation“ (bei Friedr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1904), S. 127.

Azoxybenzol. Bei dem niederen Kathodenpotential, das die von Elbs angewandte hohe Stromdichte bedingt, und das sicherlich unter — 1,1 Volt liegt, fällt Azoxybenzol der Reduktion zu Hydrazobenzol anheim. Nitro- und Nitrosobenzol oxydieren dieses zu Azobenzol, indem sie selbst in Azoxybenzol übergehen. Neben Nitro- und Nitrosobenzol wirkt auch der Luftsauerstoff als Oxydationsmittel, und er tritt ganz an die Stelle des Nitro- und Nitrosobenzols, sobald diese aufgebraucht sind. Das so entstandene Azobenzol geht bei weiterer Stromzufuhr in Hydrazobenzol über.

Gegen diese Erklärung der Azobenzolbildung, namentlich aber gegen ihre kritiklose Uebertragung auf die Reduktionsvorgänge bei anderen Nitroverbindungen, sind von verschiedener Seite Bedenken erhoben worden. Auf diese Einwendungen soll im speziellen Teil an geeigneter Stelle näher eingegangen werden.

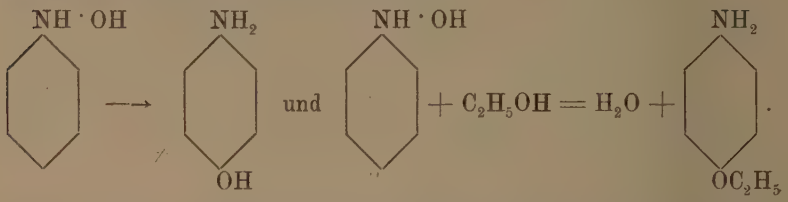
b) Die Reduktion des Nitrobenzols in saurer Lösung.

Häußermann[1]) erhielt bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode: Azoxybenzol, Benzidinsulfat, wenig Anilinsulfat und eine leicht veränderliche Substanz [p-Aminophenol und p-Phenetidin], während o-Nitrotoluol unter den gleichen Bedingungen o-Tolidinsulfat und o-Toluidinsulfat, und p-Nitrotoluol p-Toluidinsulfat ergab. Elbs[2]) dagegen beobachtete bei Ersatz der Platin- durch eine Zink- oder Bleikathode als Hauptprodukt der Reduktion des Nitrobenzols Anilin.

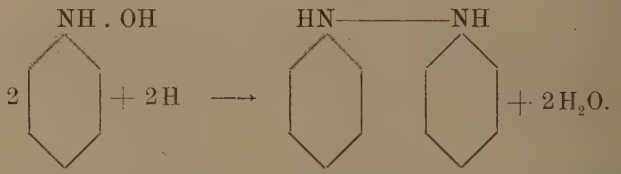
Das Depolarisationsvermögen des Nitrobenzols in saurer Lösung ist viel geringer als in alkalischer Lösung. Nach Haber zeigt eine Platinelektrode in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung von Nitrobenzol ein Potential von + 0,04 Volt, während sie in alkalischer Lösung den Wert von — 0,72 Volt annimmt. Bei kathodischer Polarisation [D.K. = 1 A./qdcm] sinkt das Potential der Elektrode um 0,32 Volt unter das natürliche Potential. Eine bei diesem Potentialwert durchgeführte Elektrolyse liefert in der Hauptsache p-Aminophenol. Häußermanns Angaben fand Haber bei der Wiederholung dieser Versuche bestätigt. Der von Häußermann beobachtete leicht veränderliche Körper erwies sich als ein Gemisch von p-Aminophenol und p-Phenetidin. Die Bildung dieser beiden Stoffe deutet darauf hin, daß als

[1]) Häußermann, Chem. Ztg. 1893, 129.
[2]) Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209.

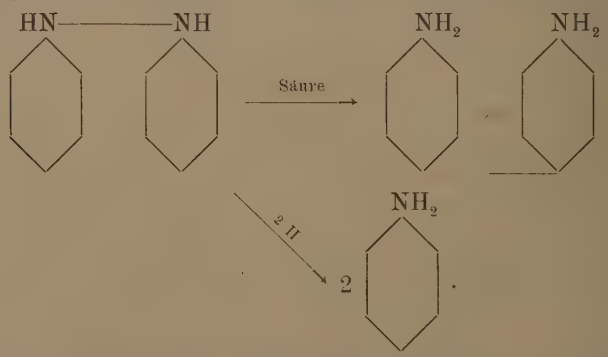
Reduktionszwischenprodukt β-Phenylhydroxylamin entsteht, denn nur aus diesem können sie entstanden sein:



Haber hielt es deshalb für nicht ausgeschlossen, daß sowohl Benzidin als auch Anilin über das β-Phenylhydroxylamin entstehen. Seiner damaligen Meinung nach könnte dem β-Phenylhydroxylamin durch Wasserstoff die OH-Gruppe entzogen und durch Vereinigung der übrig bleibenden Reste Hydrazobenzol gebildet werden:

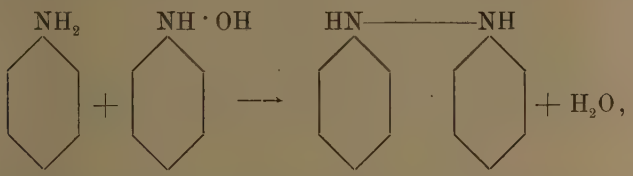


Bei geringer Geschwindigkeit der Umlagerung des Hydrazobenzols in Benzidin konnte Anilin durch Spaltung des Hydrazobenzols entstanden sein:



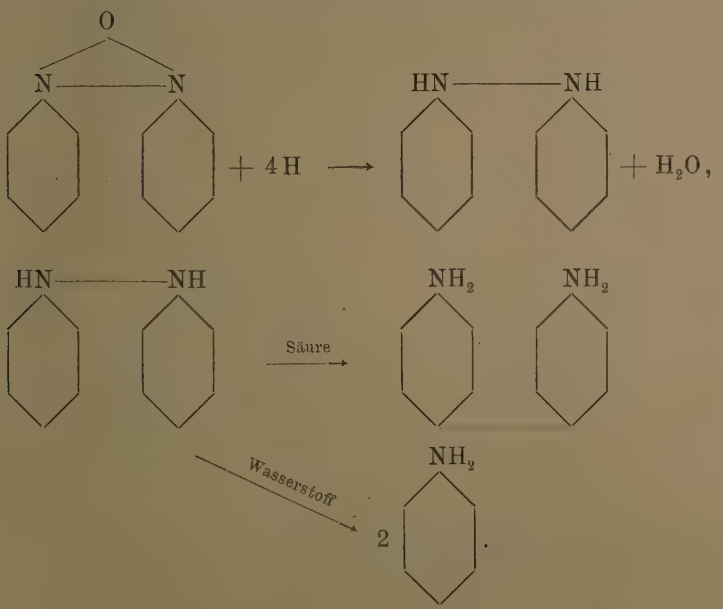
Da jedoch eine alkoholisch-schwefelsaure Lösung von β-Phenylhydroxylamin bei einem Kathodenpotential von — 0,3 Volt gegen die Dezinormalelektroden keine merklichen Mengen Benzidin, sondern Anilin als unmittelbares Reduktionsprodukt liefert, so ist die eben er-

örterte Möglichkeit der Anilin- bezw. Benzidinbildung ausgeschlossen. Auch eine Kondensation von Anilin und β-Phenylhydroxylamin zu Hydrazobenzol:



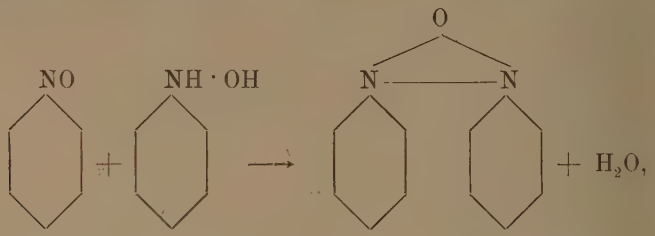
konnte Haber unter den Bedingungen, unter denen die Reduktion stattfindet, nicht verwirklichen.

Als Zwischenprodukt für die Hydrazobenzol- bezw. Benzidinbildung kommt also nur noch Azoxybenzol in Frage. Obgleich Azoxybenzol sich auch in saurer Lösung als ein sehr schlechter Depolarisator erwies, ließ es sich dennoch in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode in Benzidin und Anilin überführen:



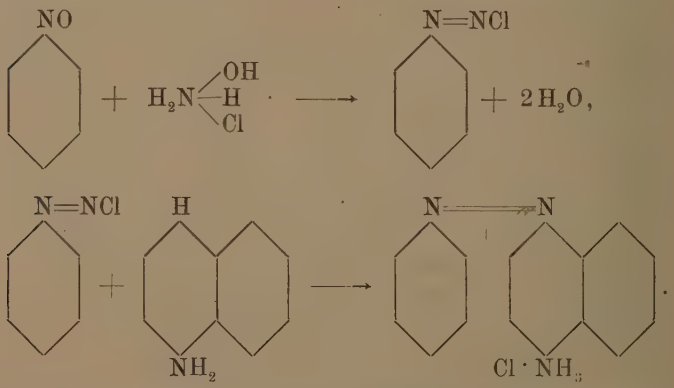
Das für die Bildung des Benzidins notwendige Azoxybenzol entsteht, wie Haber nachweisen konnte, genau wie in alkalischer

Lösung durch Vereinigung von Nitrosobenzol mit β-Phenylhydroxylamin:



wenn auch die Reaktion in saurer Lösung viel langsamer als in alkalischer Lösung erfolgt. Es muß also auch in saurer Lösung bei der Reduktion von Nitrobenzol zwischendurch Nitrosobenzol auftreten, und daß dies tatsächlich der Fall ist, konnte Haber einwandfrei nachweisen.

Elektrolysiert man eine alkoholisch-schwefelsaure Nitrobenzollösung in Gegenwart von α-Naphtylamin und Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man Benzolazo-α-Naphtylamin, indem Nitrosobenzol und Hydroxylaminchlorhydrat zu Diazobenzolchlorid zusammentreten, welches mit α-Naphtylamin unter Bildung des obigen Farbstoffes kuppelt:



Da Nebenprodukte die reine Farbe des Benzolazo-α-Naphtylamins verdecken, so muß es, nach Entfernung jener Nebenprodukte, durch Reduktion und Identifizierung der Reduktionsprodukte näher charakterisiert werden. Obgleich Nitrosobenzol gegen saure Lösungsmittel recht beständig ist, so läßt es sich dennoch nicht in Substanz fassen, weil es der Kathode ein viel höheres Potential erteilt als Nitrobenzol, nämlich

+ 0,21 Volt gegen + 0,04 Volt. Es kann also stets nur in verschwindender Menge an der Kathode vorhanden sein und fällt sofort der Reduktion zum β-Phenylhydroxylamin anheim, wenn es nicht der Reduktionswirkung entzogen wird.

Leicht ließ sich dagegen in verdünnter Eisessiglösung Nitrobenzol in β-Phenylhydroxylamin verwandeln. Zuerst gelang es Haber zwar nur, β-Phenylhydroxylamin durch Oxydation zu Nitrosobenzol sicher nachzuweisen, aber später konnte er es auch isolieren [1]). Als zweite Reduktionsstufe des Nitrobenzols ist also auch in saurer Lösung β-Phenylhydroxylamin nachgewiesen worden, das bei großer Reduktionsenergie der Kathode zu Anilin weiterreduziert wird.

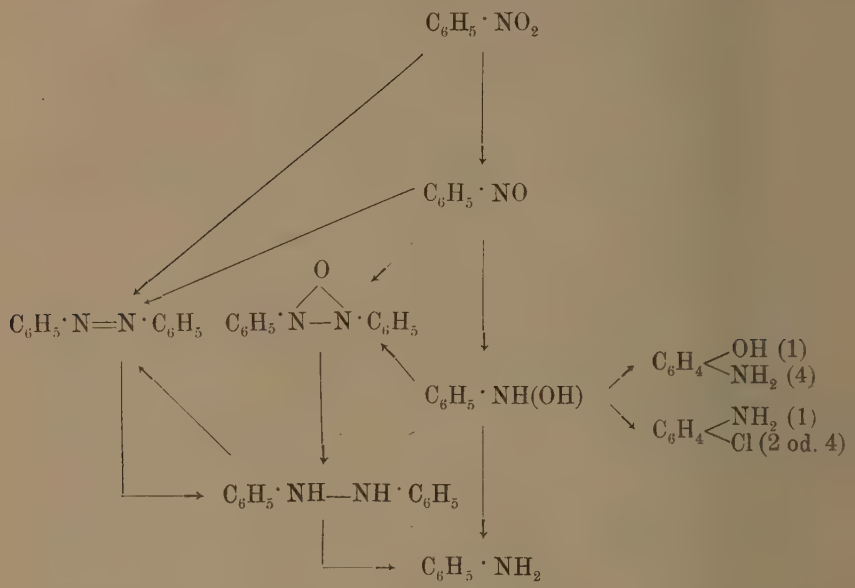
In saurer Lösung gestaltet sich also der Reduktionsverlauf folgendermaßen: Nitrobenzol geht an der Kathode in Nitrosobenzol und dieses in β-Phenylhydroxylamin über. Nach Maßgabe der Reduktionsenergie der Kathode bilden diese beiden Reduktionsprodukte mehr oder weniger Azoxybenzol. Das Azoxybenzol fällt der Reduktion zum Hydrazobenzol anheim, welches sich zum größten Teil in Benzidin umlagert, zum geringeren Teil aber in Anilin verwandelt wird. Das an der Azoxykondensation nicht beteiligte β-Phenylhydroxylamin geht teils unter dem Einfluß der Säure in p-Aminophenol, teils unter der Wirkung der Kathode in Anilin über. Das Mengenverhältnis des p-Aminophenols zum Anilin wird bestimmt durch die Umlagerungsgeschwindigkeit des β-Phenylhydroxylamins einerseits und die Reduktionsenergie der Kathode anderseits.

Also sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung sind die primären Reduktionsprodukte des Nitrobenzols dieselben, nämlich: Nitrosobenzol, β-Phenylhydroxylamin und Anilin. Alle anderen bei der Reduktion des Nitrobenzols erhaltenen Stoffe sind aus diesen auf rein chemischem Wege entweder durch Umlagerung oder durch Reaktion untereinander entstanden.

Im folgenden Schema faßt Haber die Resultate seiner Arbeiten zusammen. Um die elektrochemischen Reduktionsvorgänge von den rein chemischen Umsetzungen zu unterscheiden, sind jene durch senkrechte, diese durch schräge Pfeile miteinander verbunden:

---

[1]) Haber, Z. f. Elektrochem. 5, 77 [1898]; J. d. Elektrochem. 5, 427 [1899].



Das Habersche Schema hat sich — von einigen noch nicht ganz aufgeklärten Einzelheiten abgesehen — in allen bisher untersuchten Fällen durchaus bewährt. Wo Abweichungen vom Haberschen Schema beobachtet wurden, ließen sich immer einwandfreie Erklärungen für dieselben beibringen. Obgleich das Habersche Schema auf Grund elektrochemischer Untersuchungen aufgestellt wurde, so gilt es doch nicht minder auch für die rein chemische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen, und es ist an der Zeit, daß aus den Lehrbüchern der organischen Chemie das alte Reduktionsschema verschwindet.

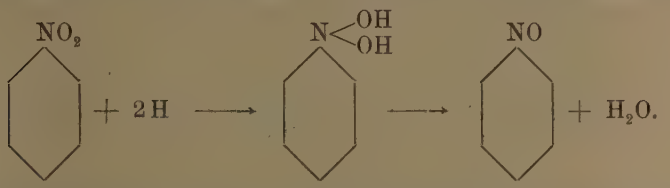
Im Anschluß an das Habersche Reduktionsschema sei darauf verwiesen, daß Löb[1]) zuerst eine andere Anschauung über die Vorgänge bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols und seiner Derivate vertreten hat. Da Löb[2]) aber diese Auffassung bereits selbst verlassen hat, so braucht hier nicht näher auf sie eingegangen zu werden.

Nicht unerwähnt darf bleiben, daß die Resultate neuerer Untersuchungen dafür sprechen, daß als erste Reduktionsstufe des Nitrobenzols

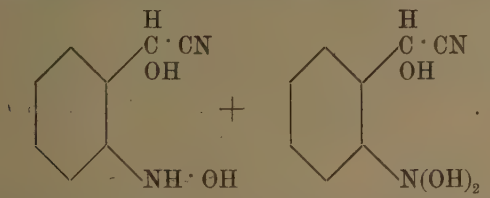
[1]) Löb, Unsere Kenntnisse in der Elektrolyse und Elektrosynthese organischer Verbindungen. 2. Aufl. Knapp, Halle a. S. 63—67 [1899]. Löb, Z. f. Elektrochem. **3**, 39 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 303 [1897].

[2]) Löb, Die Elektrochemie der organischen Verbindungen. Knapp, Halle a. S. 154/155 [1905].

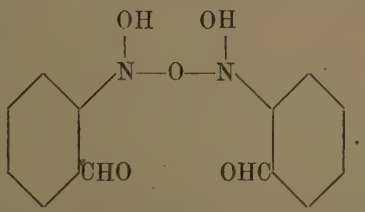
nicht das Nitrosobenzol, sondern das Phenyldihydroxylamin anzusehen ist. Dieses gibt sofort Wasser ab und geht in Nitrosobenzol über:



Phenyldihydroxylamin selbst konnte allerdings noch nicht erhalten werden, wohl aber ihm nahe verwandte Verbindungen. G. Heller[1]) erhielt bei der Reduktion des o-Nitromandelsäurenitrils unter bestimmten Bedingungen eine Doppelverbindung von o-Hydroxylaminomandelsäurenitril und o-Dihydroxylaminomandelsäurenitril:



Eug. Bamberger[2]) fand bei einer gemeinsam mit Emmert schon vor dem Erscheinen der Hellerschen Arbeit ausgeführten Untersuchung bei der Reduktion von o-Nitrobenzaldehyd einen Körper, dem er den Namen Agnotobenzaldehyd gibt und dem wahrscheinlich folgende Formel zukommt:



Agnotobenzaldehyd ist demnach der Aether des o-Dihydroxylaminobenzaldehyds[3]).

[1]) G. Heller, Ber. Ber. **39**, 2339 [1906].

[2]) Bamberger und Emmert, Ber. Ber. **39**, 4252 [1906]; vergl. auch Emmert, Inaug.-Dissertation. Zürich 1902.

[3]) G. Heller faßt in einer während des Druckes dieser Monographie erschienenen Abhandlung (Ber. Ber. **41**, 373 [1908]) den Agnotobenzaldehyd als eine Molekularverbindung von 1 Molekül o-Nitrobenzaldehyd mit 1 Molekül Hydroxylaminobenzaldehyd auf.

An der Bedeutung des Haberschen Schemas ändert die Auffindung dieser Verbindungen nichts; sie erklärt aber eine Reihe von Vorgängen, wie wir später sehen werden, in ungezwungenerer Weise, als dies bisher möglich war.

c) Beziehungen des Kathodenpotentials zur Stromstärke und Konzentration des Nitrobenzols.

Haber[1]) hat — zum Teil gemeinsam mit Ruß[2]) — im Anschluß an die auf den vorhergehenden Seiten geschilderten Arbeiten die Beziehungen des Kathodenpotentials zur Stromstärke und Konzentration des Nitrobenzols ermittelt.

Indem Haber bei seinen theoretischen Betrachtungen von der Vorstellung ausgeht, daß an einer polarisierten Kathode ein chemisches Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen und dem entladenen, mit der Kathode legierten oder in ihr gelösten bezw. adsorbierten Wasserstoff besteht, gelangt er für das Kathodenpotential zu dem Nernstschen Ausdruck:

$$E = R\,T \ln \frac{C_H}{C_{H\cdot}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

In dieser Gleichung ist E das Kathodenpotential, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, C_H die Konzentration des auf der Kathode entladenen Wasserstoffs und $C_{H\cdot}$ die Konzentration der Wasserstoffionen im Katholyten.

Um bei ihren theoretischen Betrachtungen und ihren Messungen keine Rücksicht auf den Einfluß der Diffusion nehmen zu müssen, beschränkten Haber und Ruß die Verarmungserscheinungen der Grenzfläche Kathode | Katholyt an Nitrobenzol durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen auf ein Minimum. Sie wählten eine hohe Nitrobenzolkonzentration, niedere Stromstärke und rührten den Katholyten intensiv. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich nach Haber und Ruß die Gesetze der Reaktionskinetik, deren Gültigkeit streng genommen nur für das homogene System erwiesen ist und für das heterogene neuerdings stark bestritten wird, auf die elektrolytische Reduktion anwenden.

---

[1]) u. [2]) Haber, Z. f. phys. Chem. **32**, 271—287 [1900]; Z. f. angew. Chem. 1900, 433—439. Haber und Ruß, Z. f. phys. Chem. **47**, 257—325 [1904]. Ruß, Z. f. phys. Chem. **44**, 641—720 [1903]; J. d. Elektrochem. **5**, 414 [1899], **7**, 251 [1901], **10**, 407 [1905], **11**, 445 [1906].

Vollzieht sich nun an der Kathode ein Reduktionsvorgang im Sinne der allgemeinen Gleichung:

$$XO + 2H^{\cdot} + 2\ominus \longrightarrow X + H_2O, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (II)$$

so gilt für dessen Geschwindigkeit die Beziehung:

$$-\frac{dxo}{dt} = k\,C_{xo}\,(C_H)^2. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (III)$$

In dieser Gleichung bedeutet $-dxo$ die Konzentrationsverminderung, die der Depolarisator in dem kleinen Zeitabschnitt dt erfährt, C_{xo} ist die Konzentration des Depolarisators und C_H die Konzentration des auf der Kathode entladenen Wasserstoffs. Infolge der hohen Konzentration des Depolarisators einerseits und der geringen Stromstärke anderseits geht bei den Haber-Rußschen Versuchen die Reduktion mit theoretischer Stromausbeute vor sich. Die in der Zeiteinheit bewirkte Konzentrationsverminderung des Depolarisators ist daher der Stromstärke J proportional:

$$-\frac{dxo}{dt} = k'J. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Aus Gleichung (III) und (IV) folgt, wenn wir $\frac{k}{k'} = k''$ setzen:

$$J = k''\,C_{xo}\,(C_H)^2, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

$$C_H = \left(\frac{J}{k''\,C_{xo}}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VI)$$

Setzen wir diesen Wert in die Gleichung (I) ein, so erhalten wir nach einer einfachen Umformung:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{k''\,C_{xo}\,(C_{H^{\cdot}})^2}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VII)$$

Da sich die Konzentration der Wasserstoffionen leicht konstant halten läßt, so darf sie in die Konstante einbezogen werden, und wir können nach einer weiteren Umformung schreiben:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{xo}} - \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (VIII)$$

Diese Formel entspricht in vielen von Haber untersuchten Fällen den Tatsachen.

Bei genaueren Untersuchungen stellte sich jedoch heraus, daß die rechte Seite der Gleichung (VIII) mit einem Faktor x, der stets

größer als 1 ist, multipliziert werden muß, um sie mit den Beobachtungen völlig in Einklang zu bringen:

$$E = x \frac{RT}{2} \ln \frac{J}{C_{x_0}} - \text{konst.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IX)$$

Die bei der Reduktion aufzuwendende elektrische Energie ist also tatsächlich etwas größer, als sich aus der Berechnung ergibt. Die Größe des Faktors x hängt von dem Material der Kathode, ihrer Vorbehandlung und der Beschaffenheit des Katholyten ab (vergl. Ruß).

Haber und Ruß haben diese Formel nicht nur am Nitrobenzol, sondern auch am p-Nitrophenol auf ihre Gültigkeit geprüft und bestätigt gefunden.

Kapitel II.

Das Depolarisationsvermögen der Nitroverbindungen.

Im vorigen Kapitel sahen wir, daß Haber die Depolarisationskraft des Nitrobenzols in alkalischer Lösung größer fand als in saurer.

Eingehende Studien über das Depolarisationsvermögen von Nitroso- und Nitrokörpern, Nitrosaminen, Isodiazo- und Diazoniumkörpern stellte Panchand de Bottens[1]) an. Er bestimmte das Depolarisationsvermögen der genannten Stoffe durch Ermittlung der Potentialerniedrigung, die eine Wasserstoffelektrode durch Zusatz einer der genannten Verbindungen erfährt. Die Untersuchung der Depolarisation erfolgte unter Berücksichtigung ihres Verlaufs mit der Zeit und in Abhängigkeit von der Konzentration. Die Größe der durch eine der obigen Verbindungen hervorgerufenen Potentialerniedrigung der Wasserstoffelektrode — „Depolarisationswert“ — ist das Maß für das Depolarisationsvermögen derselben unter den gegebenen Bedingungen.

In Uebereinstimmung mit den Haberschen Angaben über Nitrobenzol fand Panchand de Bottens, daß der weitaus größte Teil der von ihm untersuchten Stoffe in alkalischer Lösung kräftigere Depolarisatoren sind als in saurer Lösung. Die Ergebnisse seiner Arbeit faßt Panchand de Bottens in folgenden Sätzen zusammen:

1. Die Reduktionsenergie des Wasserstoffs an platiniertem Platin kann gegenüber reduzierbaren Körpern als „Depolarisationswert“ in Volt angegeben werden.

---

[1]) Panchand de Bottens, Z. f. Elektrochem. 8, 305, 332 [1902]; J. d. Elektrochem. 9, 286 [1904].

2. Analog konstituierten Körpern kommen analoge Depolarisationswerte zu.

3. Verschieden konstituierten Körpergruppen entsprechen verschiedene Gruppen von Depolarisationswerten.

4. Die absoluten Werte der in saurer Lösung untersuchten Körperklassen sind folgende:

a) Nitrosokörper: 0,64 bis 0,5 Volt,
b) Mononitrokörper: 0,33 bis 0,23 Volt,
c) Nitrosamine und Isodiazohydrate: 0,16 bis 0,09 Volt,
d) Diazoniumkörper: 0,47 bis 0,37 Volt.
e) Isodiazotate, norm. Diazokörper: depolarisieren nicht.

5. Gesetzmäßigkeiten haben sich bei den Isomeren innerhalb einer Gruppe nicht ergeben.

6. In saurer Lösung hat sich von Isomeren der Nitrobisubstitutionsprodukte die Orthoverbindung als die die Wasserstoffelektrode am stärksten depolarisierende herausgestellt.

7. Die Methode der Bestimmung des Depolarisationswertes ergibt für die beiden untersuchten Isodiazohydrate ihre Zugehörigkeit zu den Nitrosaminen.

Der Vollständigkeit wegen sind auch einige streng genommen nicht in dieses Kapitel gehörige Körperklassen erwähnt worden.

Kapitel III.

Reduktionsgeschwindigkeit aromatischer Nitroverbindungen.

Als erster hat Elbs[1]) den Reduktionsverlauf aromatischer Nitroverbindungen quantitativ verfolgt und eine für diese Art von Untersuchungen recht brauchbare Methode angegeben. Elbs schaltet in einen Stromkreis die Reduktionszelle und ein Knallgasvoltameter. Indem er die Wasserstoffmenge, welche aus der mit der Lösung eines Nitrokörpers beschickten Kathodenzelle unbenutzt entweicht, mit derjenigen, die im Voltameter erzeugt wird, vergleicht, kann er auf die Reduktionsgeschwindigkeit des betreffenden Nitrokörpers unter den gerade obwaltenden Versuchsbedingungen schließen. Durchweg werden Nitroverbindungen in alkalischer Lösung rascher als in saurer Lösung reduziert. Auffallenderweise verläuft die Reduktion von Mononitroverbindungen rascher als diejenige von Dinitro- und Polynitroverbin-

[1]) Elbs, J. f. pr. Chem. (2) **43**, 39—46 [1891]; Z. f. Elektrochem. **7**, 119 bis 120 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 36 [1901].

dungen. Die Geschwindigkeit der Reduktion der verschiedenen Nitroverbindungen nimmt in folgender Reihenfolge zu: Pikrinsäure, o-p-Dinitrophenol, p-Nitrophenol und o-Nitrophenol. Letzteres wird etwa doppelt so rasch wie die Pikrinsäure reduziert.

In etwas anderer Weise ermittelte Illig[1]) auf Anregung von Elbs die Reduktionsgeschwindigkeit des Nitrobenzols und einiger seiner Homologen in alkoholisch-alkalischer Lösung. Reduziert man Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung, so entweicht bei hinreichender Stromstärke ein Teil des an der Kathode abgeschiedenen Wasserstoffs gasförmig, ein anderer Teil wird zur Reduktion des Nitrobenzols verbraucht. Bei allmählicher Verminderung der Stromstärke gelangt man schließlich zu einem Punkt, bei dem kein Wasserstoff mehr entweicht, d. h. der gesamte an der Kathode abgeschiedene Wasserstoff wird vom Nitrobenzol aufgebraucht, die Stromstärke ist in diesem Punkt proportional der Reduktionsgeschwindigkeit. Denn da der in der Zeiteinheit an der Kathode entwickelte Wasserstoff der Stromstärke proportional ist und der Wasserstoff mit einer äquivalenten Menge Nitrobenzol reagiert, so muß Proportionalität zwischen der Reduktionsgeschwindigkeit und Stromstärke bestehen[2]). Illig ermittelte nun für Nitrobenzol und seine Homologen die für 1 qdcm Kathodenoberfläche zulässige maximale Stromdichte, d. i. also diejenige, bei der die Wasserstoffentwicklung gerade beginnt oder verschwindet. Im Anschluß an die praktische Ausführung der elektrochemischen Reduktionsmethoden wandte Illig Nickelelektroden an. Illig fand, daß im allgemeinen die zulässige maximale Stromdichte (d. i. die zulässige maximale Stromstärke auf 1 qdcm), mit zunehmender Konzentration der Nitroverbindungen steigt. Erhöhung der Temperatur bedingt ebenfalls Beschleunigung der Reduktionsgeschwindigkeiten bei Nitrobenzol, o-Nitrotoluol und p-Nitrotoluol. Nitrobenzol wird geschwinder als o-Nitrotoluol und dieses geschwinder als p-Nitrotoluol reduziert.

Die Versuche von Elbs einerseits und Illig anderseits hat später Zehrlaut[3]) fortgesetzt, und es sei hiermit auf dessen Arbeit verwiesen.

Sehr genaue Untersuchungen über die Reduktionsgeschwindigkeit

---

[1]) Elbs und Illig, Z. f. Elektrochem. **5**, 111 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 434 [1899].

[2]) Die obigen Ausführungen lehnen sich eng an die von Goldschmidt an, auf dessen Arbeit gleich eingegangen wird.

[3]) Zehrlaut, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

des Nitrobenzols, der drei Nitrotoluole, des Azoxy- und Azobenzols verdanken wir Goldschmidt. Wie Illig, so bestimmte auch Goldschmidt die Reduktionsgeschwindigkeit durch Ermittlung der „maximalen Stromstärke". Da jedoch der Beginn bezw. das Verschwinden der Wasserstoffentwicklung nur schwer zu erkennen ist und diese Art der Ermittlung der maximalen Stromstärke viele Unzuverlässigkeiten birgt, so wendet Goldschmidt[1]) zu deren Bestimmung folgendes Verfahren an: „Die Polarisation in der Zelle wird, solange das Nitrobenzol allen Wasserstoff absorbiert, kleiner sein als bei größeren Stromstärken, bei denen Wasserstoffentwicklung an der Kathode auftritt, und zwar wird die Spannung der Polarisation umso geringer sein, je weiter man noch vom Punkte der Wasserstoffentwicklung entfernt ist. Sie wird mit wachsender Stromstärke steigen, bis die maximale erreicht ist. Von da ab wird sie bei weiterem Anwachsen der Stromstärke nur noch langsam ansteigen. Konstruiert man sich also eine Kurve mit den Stromstärken als Abszissen, den zugehörigen elektromotorischen Kräften der Polarisation als Ordinaten, so wird die Kurve einen Knickpunkt zeigen müssen, der der maximalen Stromstärke entspricht."

Goldschmidt fand zwischen maximaler Stromstärke (J_m) und Konzentration (C) der Nitro- bezw. Azoxy- und Azoverbindungen folgende Beziehung:

$$J_m = C^{\frac{2}{3}} + K.$$

Der Temperaturkoeffizient der elektrochemischen Reduktion erwies sich als sehr klein; 10° Temperaturerhöhung vergrößern die Geschwindigkeitskonstante nur um 1/3 ihres Wertes.

Nach Nernst gibt die von Goldschmidt ermittelte Formel lediglich die Diffusionsgeschwindigkeit der angewandten Depolarisatoren wieder[2]).

B. Spezieller Teil.

Aus dem Haberschen Schema geht hervor, daß die elektrochemische Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in neutraler Lösung zu β-Arylhydroxylamine, in schwach saurer vorwiegend zu Aminen, in stark saurer entweder zu Aminophenolen oder zu Halogen-

[1]) Goldschmidt, Z. f. Elektrochem. **7**, 263 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 247 [1901]; vergl. auch diese Monographie S. 78.

[2]) Nernst, Z. f. Elektrochem. 7, 267 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 248 [1901]. Die Einzelheiten müssen an den eben zitierten Stellen nachgelesen werden.

aminen und in alkalischer Lösung hauptsächlich zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen führt. Je nachdem, welche der genannten Körperklassen man bei der Reduktion eines Nitrokörpers zu erhalten wünscht, arbeitet man in neutraler, schwach saurer, stark schwefel- oder salzsaurer oder in alkalischer Lösung.

Kapitel I.

Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in fast neutraler Lösung. Darstellung von β-Arylhydroxylaminen.

Auf rein chemischem Wege bietet die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in neutraler Lösung keine Schwierigkeiten und damit auch nicht die Darstellung von β-Arylhydroxylaminen [1]). Bei der kathodischen Reduktion ist ein Neutralhalten des Katholyten, namentlich in nächster Nähe der Kathode, wo sich die Reduktions- und Umwandlungsprozesse abspielen, nicht möglich. Denn entweder muß man die Lösung der Nitroverbindung zur Leitung des elektrischen Stromes ansäuern oder aber mit einem Alkalisalz versetzen. Im ersteren Falle ist die Kathodenflüssigkeit von vornherein nicht neutral, im zweiten wird sie sofort nach Stromschluß alkalisch. Namentlich bildet sich in unmittelbarer Nähe der Kathode eine alkalische Zone, deren Wirkung auf die Reduktionsprodukte auch durch fortgesetztes Zutropfenlassen von Säure zum Katholyten nicht ganz aufgehoben werden kann. Man muß sich daher begnügen die Acidität bezw. Alkalität der Kathodenflüssigkeit durch geeignete Zusätze auf ein Mindestmaß zu beschränken.

Wir haben schon früher gesehen, daß es Haber gelang, β-Phenylhydroxylamin in Substanz zu erhalten, als er Nitrobenzol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung unter ständiger Kühlung der Kathode reduzierte. Um die an sich schon geringe OH-Ionenkonzentration der alkoholischen Ammoniaklösung und damit die Azoxybildungsgeschwindigkeit noch mehr zu vermindern, fügte Haber zu der Kathodenflüssigkeit Chlorammonium. Denn da nach dem Massenwirkungsgesetz das Verhältnis des Produkts aus der NH_4-Ionen- und OH-Ionenkonzentration zu der $NH_4 \cdot OH$-Konzentration konstant sein muß:

$$\frac{C_{NH_4} \cdot C_{OH'}}{C_{NH_4 \cdot OH}} = k,$$

[1]) Wohl, D.R.P. 84138 [1893]; Ber. Ber. **31**, 2543 [1898]. Bamberger, Ber. Ber. **27**, 1347, 1548 [1894].

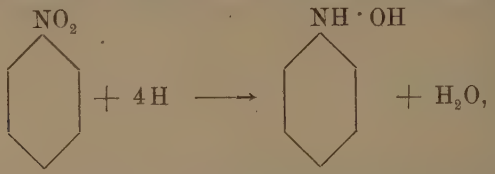
so muß die durch den Zusatz des stark dissoziierten Chlorammoniums hervorgerufene Erhöhung der NH_4-Ionenkonzentration eine Verringerung der OH-Ionenkonzentration bedingen.

Wasserstoffionen beschleunigen die Azoxybildung nur wenig, in stärkerem Maße dagegen die Umlagerungsgeschwindigkeit der Arylhydroxylamine zu Aminophenolen; aber auch diese erst nennenswert, wenn eine sehr hohe Wasserstoffionenkonzentration vorhanden ist. Haber[1]) konnte daher sowohl Nitrobenzol als auch o-Nitrotoluol, in verdünntem Eisessig gelöst, in β-Phenylhydroxylamin bezw. o-Tolylhydroxylamin überführen. Da verdünnter Eisessig den Strom nur mangelhaft leitet, so muß in diesem Falle eine kühlbare Platinkathode angewandt werden, um die umlagernde Wirkung der Jouleschen Wärme auf schon gebildetes β-Phenylhydroxylamin einzuschränken.

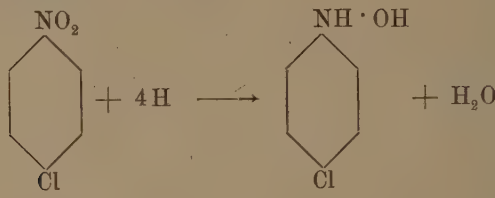
Einfacher gestaltet sich die Darstellung der β-Arylhydroxylamine[2]) auf elektrochemischem Wege, wenn man als Kathodenflüssigkeit eine mit Natriumacetat und wenig Eisessig versetzte wäßrige Suspension oder wäßrig-alkoholische Lösung der Nitroverbindung anwendet. Das Natriumacetat spielt bei diesem Verfahren eine doppelte Rolle. Zunächst verleiht es dem Katholyten eine große Leitfähigkeit, so daß sich der Katholyt nur wenig erwärmt und die gewünschte Temperatur durch einfache Kühlung des Elektrolyseurs erreicht werden kann. Ferner setzt es die Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten bedeutend herab, so daß letztere mit Hilfe von Methylorange nicht nachweisbar sind. Es bestehen also zwischen Essigsäure und Natriumacetat dieselben Beziehungen wie zwischen Ammoniakflüssigkeit und Ammoniumchlorid (s. o.). Daß die Kathodenflüssigkeit im Verlaufe der Elektrolyse alkalisch wird, ist ausgeschlossen, da die geringe Wasserstoffionenkonzentration der Essigsäure doch noch genügt, um die entstehenden Hydroxylionen in Wasser überzuführen und so ihren Einfluß auf die Reduktionszwischenprodukte aufzuheben. Sorgt man durch einen kräftigen Rührer für eine gute Durchmischung der Kathodenflüssigkeit, so ist auch die Bildung einer alkalischen Zone in nächster Nähe der Kathode ausgeschlossen, die sich beim allmählichen Zutropfen von Säure nie ganz verhindern läßt. Als Anodenflüssigkeit wendet man zweckmäßig verdünnte Schwefelsäure an. Die Kathode besteht entweder aus einem Nickeldrahtnetz oder aber besser aus einem versilberten Kupferdrahtnetz. Eine Bleischlange, durch die man zur Regelung der Temperatur kaltes Wasser fließen

[1]) Haber, Z. f. Elektrochem. **5**, 77 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 427 [1899].
[2]) Brand, Ber. Ber. **38**, 3076 [1905].

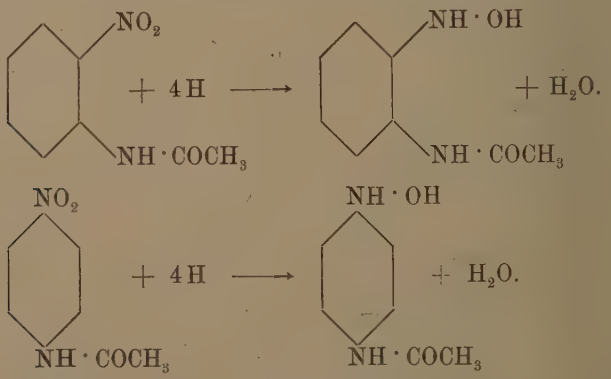
lassen kann, dient als Anode. Nach dieser Methode konnte Brand[1]) in wäßriger Suspension Nitrobenzol in Phenylhydroxylamin:



und p-Chlornitrobenzol in wäßrig-alkoholischer Lösung in p-Chlorphenylhydroxylamin verwandeln:



Brand und Stohr[2]) reduzierten auf gleiche Weise o-Nitro- und p-Nitroacetanilid zum o- bzw. p-Hydroxylaminoacetanilid.



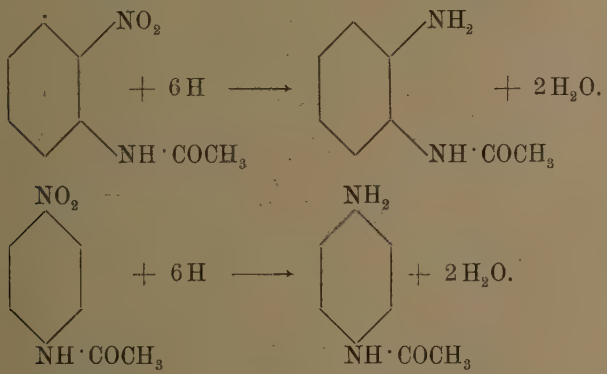
Da beide Verbindungen außerordentlich veränderlich sind, so wurden sie in Form von Derivaten isoliert. Das o-Hydroxylaminoacetanilid wurde entweder in ein Formaldehydkondensationsprodukt oder aber

[1]) Siehe S. 81.

[2]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906]. Vor einiger Zeit wurde übrigens auch m-Nitroacetanilid in derselben Weise und mit demselben Erfolg wie o- und p-Nitroacetanilid reduziert. Die Untersuchungen über die Reduktion des m- und p-Nitroacetanilids sind noch nicht veröffentlicht.

in o-Nitrosoacetanilid verwandelt, während p-Hydroxylaminoacetanilid teils als p-Nitrosoacetanilid, teils aber auch als Benzyliden-p-Hydroxylaminoacetanilid der Kathodenflüssigkeit entzogen wurde.

Nach den Untersuchungen von Haber ist β-Phenylhydroxylamin ein außerordentlich schlechter Depolarisator. Die gleiche Eigenschaft scheinen auch andere β-Arylhydroxylamine zu besitzen, und es tritt sofort lebhafte Wasserstoffentwicklung an der Kathode auf, sobald man dem Elektrolyten die für die Hydroxylaminstufe nötige Strommenge zugeführt hat. Setzt man die Stromzufuhr unbekümmert um die Wasserstoffentwicklung — durch Verminderung der Stromdichte kann man sie eindämmen — fort, so resultieren als Reduktionsprodukte die entsprechenden Amine. Brand und Stohr[1]) erhielten so aus dem o-Nitroacetanilid o-Aminoacetanilid und aus dem p-Nitroacetanilid das Monoacetyl-p-Phenylendiamin



Möglicherweise läßt sich die Reduktion in fast neutraler Lösung in manchen Fällen auch zur Darstellung von Aminen, die selbst oder deren Ausgangsprodukte labiler Natur sind, mit Erfolg anwenden.

Kapitel II.

Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen und ihrer Abkömmlinge in schwach saurer Lösung.

1. Darstellung von Aminen aus Nitroverbindungen.

Die unmittelbaren Produkte der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen sind nach Haber Nitroso-,

[1]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].

Hydroxylamino- und Aminoverbindungen, aus denen infolge sekundärer Vorgänge rein chemischer Natur einerseits Azoxyverbindungen und ihre Derivate, anderseits Aminophenole bezw. Halogenaniline entstehen. Bei der Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen wird also eine gute Ausbeute an Aminen nur dann zu erwarten sein, wenn man die Versuchsbedingungen so wählt, daß die zuletzt genannten sekundären Vorgänge überhaupt nicht oder aber nur in ganz untergeordnetem Maße stattfinden. Denn einerseits wirft sowohl die Bildung von Azoxyverbindungen (bezw. deren Reduktionsprodukten) als auch die von Aminophenolen (bezw. Halogenanilinen) einen Teil der angewandten Nitroverbindung aus dem geraden Reduktionsverlauf heraus, wodurch die Ausbeute an Amin vermindert wird, und anderseits erschweren diese sekundären Produkte die Reindarstellung der Amine außerordentlich. Obgleich in schwach sauren Medien sowohl die Bildung von Azoxyverbindungen:

$$R{\cdot}NO + R{\cdot}NH(OH) \longrightarrow H_2O + R{\cdot}\overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}{-}\overset{}{N}{\cdot}R,$$

als auch diejenige von Aminophenolen bezw. Halogenaminen:

$$R{\cdot}NH(OH) \longrightarrow R{<}\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix};\quad R{\cdot}NH(OH) + HCl \longrightarrow H_2O + R{<}\begin{matrix}NH_2\\Cl\end{matrix}$$

nur mit mäßiger Geschwindigkeit stattfindet, so treten die genannten Nebenprodukte doch auch bei der Reduktion in mäßig saurer Lösung in beträchtlichem Maße auf, falls man die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitroso- bezw. Hydroxylaminoverbindungen nicht so weit steigert, daß letztere diesen Nebenreaktionen entzogen und in den geraden Reduktionsverlauf gedrängt werden.

Lange Zeit hat ein brauchbares Verfahren zur Ueberführung von Nitroverbindungen in Amine auf elektrochemischem Wege gefehlt. Daß wir jetzt verschiedene Methoden zur elektrochemischen Gewinnung von Aminen besitzen, ist einerseits das Verdienst von Elbs und anderseits von Buchner (Boehringer u. Söhne in Mannheim). Sowohl das Elbssche wie das Boehringersche Verfahren übertreffen in Bezug auf Bequemlichkeit und die erzielbaren Resultate nicht nur die rein chemischen Laboratoriumsmethoden, sondern es ist namentlich dem letzteren Verfahren auch eine große technische Bedeutung beizumessen.

a) Das Elbssche Verfahren zur Darstellung von Aminen aus aromatischen Mononitroverbindungen.

Wie schon früher erwähnt wurde, erhielt Häußermann[1]) bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Platinkathode in der Hauptsache Benzidin neben Diphenylin und o-p-Diaminobiphenyl, Azoxybenzol, wenig Anilin und ein Gemisch von p-Aminophenol und p-Phenetidin. o-Nitrotoluol verhielt sich ähnlich, während p-Nitrotoluol in der Hauptsache in p-Toluidin überging. Bei Ersatz der Platinelektrode durch eine solche von Blei oder Zink gewann Elbs[2]) in eisessig- oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung als Hauptprodukt Anilin. Löb[3]) stellte gelegentlich seiner Untersuchungen über das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduktion in Gegenwart von Formaldehyd fest, daß sich eine alkoholisch-salzsaure Lösung von Nitrobenzol an Bleikathoden genau so wie die von Elbs angewandte alkoholisch-schwefelsaure Lösung verhält, nämlich in der Hauptsache Anilin gibt. Elbs hat später auf Grundlage seiner eben beschriebenen Versuche gemeinsam mit Silbermann ein bequemes Verfahren zur Darstellung von Aminen ausgearbeitet.

Der gleiche Effekt wie an Zinkelektroden, d. h. Ueberführung von Nitrokörpern in Amine, kann nach Elbs und Silbermann[4]) auch an unangreifbaren Elektroden in Gegenwart eines Zinksalzes erzielt werden. Bei Verwendung von Kupferelektroden in Gegenwart von viel Zinkchlorid erhält man als Endprodukt der Reduktion ein Gemisch der beiden Aminzinkdoppelsalze, z. B. bei der Reduktion von Nitrobenzol:

$$Zn\begin{matrix}<\\<\end{matrix}\begin{matrix}NH_2ClC_6H_5\\NH_2ClC_6H_5\end{matrix} \quad \text{und} \quad C_6H_5 \cdot NH_3Cl \cdot ZnCl_2$$

Zinkphenylammoniumchlorid und Phenylammoniumchlorid-Zinkchlorid.

Mit Hilfe von Natronlauge lassen sich aus diesen Doppelsalzen die Amine in Freiheit setzen. In der Tabelle Seite 86 u. 87 sind die Resultate der Elbs-Silbermannschen Versuche zusammengestellt. Die Ver-

[1]) Häußermann, Chem. Ztg. 1893, 129, 209.

[2]) Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209; Z. f. Elektrochem. **2**, 472 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 305, 306 [1897].

[3]) Löb, Z. f. Elektrochem. **4**, 430 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 428 [1899].

[4]) Elbs und Silbermann, Z. f. Elektrochem. **7**, 589—591 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 595 [1902].

suche zeigen deutlich, daß ein Zusatz von $ZnCl_2$ zum salzsauren oder schwefelsauren Katholyten die Ausbeute an Amin erhöht, während er die Menge der sekundären Produkte — Benzidine und Aminophenole bezw. Chloraniline — verringert. Werden z. B. in Gegenwart von $ZnCl_2$ (Versuch 1, 4, 7) im Durchschnitt 65 bis 80 % Amin erhalten und treten Nebenprodukte — ausgenommen Versuch 1, wo 10 % Benzidin erhalten werden — nur spurenweise auf, so nimmt die Menge der Nebenprodukte bei den Versuchen ohne $ZnCl_2$ (Nr. 2, 5, 8) beträchtlich zu. Im allgemeinen bedingt Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure bei den Versuchen ohne Zusatz von $ZnCl_2$ geringere Ausbeute an Amin, während die Nebenprodukte in den Vordergrund treten [1]). So erhält man bei Versuch 3: 40 bis 50 % p-Aminophenol und bei dem Versuch 6: 20 bis 40 % Aminokresol. Nur p-Nitrotoluol macht eine Ausnahme; es liefert in schwefelsaurer Lösung auch ohne Zusatz von $ZnCl_2$ 75 bis 80 % p-Toluidin. Auffallend ist, daß p-Nitrotoluol in schwefelsaurer Lösung nicht mit so hohen Stromdichten, wie dies bei Nitrobenzol, o- und m-Nitrotoluol möglich ist, reduziert werden kann, ohne daß Wasserstoffentwicklung auftritt. p-Nitrotoluol wird also in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung langsamer als Nitrobenzol, o-Nitrotoluol und m-Nitrotoluol reduziert [2]).

Weit günstiger als unter den eben beschriebenen Bedingungen gestalten sich die Aminausbeuten in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden. Im Mittel betragen sie 90 % der Theorie. Nebenprodukte entstehen nur in ganz untergeordneter Menge. Die Versuche, welche Elbs und Silbermann mit Bleikathoden anstellten, sind in der Tabelle S. 87 unter Nr. 12 bis 15 angeführt.

Nr.	Kathodenmaterial	Kathodenlösung	Erhaltene Produkte
1	Kupfer	**Nitrobenzol** in alkoholisch-salzsaurer Lösung + $ZnCl_2$ [15 g $C_6H_5 \cdot NO_2$ + 25 g $ZnCl_2$ + 80 ccm konz. HCl + 120 ccm $C_2H_5 \cdot OH$ + 35 ccm H_2O]	Anilin: 66—75 % Benzidin: 10 % p-Aminophenol, p-Chloranilin } geringe Mengen
2	Kupfer	Genau wie bei 1, **ohne $ZnCl_2$**	Wie bei 1, jedoch p-Chloranilin: 15 %

[1]) Vergl. hierzu die Versuche von Chilesotti, S. 116.

[2]) Vergl. Panchand de Bottens, Z. f. Elektrochem. 8, 337 [1902]; J. d. Elektrochem. 9, 286 [1904].

Nr.	Kathoden-material	Kathodenlösung	Erhaltene Produkte
3	Kupfer	Genau wie bei 1, **ohne $ZnCl_2$.** An Stelle von HCl: **H_2SO_4**	Aehnlich wie bei 1, jedoch p-Aminophenol: 40—50 %
4	Kupfer	**o-Nitrotoluol** in alkoholisch-salzsaurer Lösung + $ZnCl_2$	o-Toluidin: 65—90 % o-Tolidin, Aminokresol, Chlortoluidin: Spuren
5	Kupfer	Wie bei 4, **ohne $ZnCl_2$**	Wie bei 4, jedoch reichlich Chlortoluidin (CH_3 : NH_2 : Cl) (1) (2) (5)
6	Kupfer	Wie bei 4, **ohne $ZnCl_2$.** Statt HCl: **H_2SO_4**	o-Toluidin: 50—60 % o-Tolidin: einige Prozent Aminokresol (CH_3 : NH_2 : OH): 20 bis (1) (2) (5) 40 %
7	Kupfer	**m-Nitrotoluol** in alkoholisch-salzsaurer Lösung + $ZnCl_2$	m-Toluidin: 70—80 % Chlortoluidin: Spuren
8	Kupfer	Wie bei 7, **ohne $ZnCl_2$**	Wie bei 7, jedoch reichlich Chlortoluidin (CH_3 : NH_2 : Cl) (1) (3) (6)
9	Kupfer	**p-Nitrotoluol** in alkoholisch-salzsaurer Lösung + $ZnCl_2$	p-Toluidin: 60—84 % Nebenprodukte: geringe Mengen
10	Kupfer	Wie bei 9, **ohne $ZnCl_2$**	Wie bei 9, Chlor-p-Toluidin (CH_3 : NH_2 : Cl): geringe Mengen (1) (4) (5)
11	Kupfer	Wie bei 9, **ohne $ZnCl_2$.** An Stelle von HCl: **H_2SO_4**	p-Toluidin 75—85 %. Bei der für o-Nitrotoluol zulässigen Stromdichte tritt H-Entwicklung auf
12	Blei	**Nitrobenzol** in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung [20 g $C_6H_5 \cdot NO_2$ + 150 ccm $C_2H_5 \cdot OH$ + 125 ccm H_2SO_4 (1,2 spez. Gew.)]	Anilin: 90 % (als Sulfat)
13	Blei	**o-Nitrotoluol** wie bei 12	o-Toluidin: 90 %
14	Blei	**m-Nitrotoluol** wie bei 12	m-Toluidin: wie bei 13
15	Blei	**p-Nitrotoluol** wie bei 12	p-Toluidin: einige Prozent weniger wie bei 13

b) Das Boehringersche Verfahren zur Darstellung von Aminen auf elektrochemischem Wege.

Unter Berücksichtigung der Elbsschen Beobachtung, daß eine alkoholisch-schwefelsaure Lösung von Nitrobenzol an einer Zinkkathode mehr Anilin liefert als an einer solchen von Platin, gelang es der Firma C. F. Boehringer u. Söhne, ein elektrochemisches Darstellungsverfahren für Amine zu finden, das den weitgehendsten Ansprüchen des Laboratoriums und der Technik genügt. Diese Erfindung, an der Buchner einen sehr großen Anteil hat, ist der Firma C. F. Boehringer u. Söhne in einer Reihe von Patenten geschützt, die zunächst kurz angeführt seien.

D.R.P. Nr. 116942[1]) [24. Mai 1899] beschreibt die Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung oder Emulsion in Gegenwart eines Zinnsalzes an beliebiger oder aber ohne ein solches an einer Zinnkathode. Es bildet sich in nahezu der Theorie entsprechender Menge Anilin. Bei Verwendung einer Zinnkathode geht fortwährend Zinn in Lösung und scheidet sich wieder aus; am Ende der Elektrolyse enthält der Elektrolyt neben der zur elektrischen Leitung nötigen Säure nur das Salz der Base, aber kein Zinn. Das Verfahren gestattet mit Stromdichten von 18 A./qdcm zu arbeiten. Kühlung und energisches Rühren des Katholyten sind erforderlich.

D.R.P. Nr. 117007 (10. April 1900)[2]) erweitert das vorhergehende Patent. Das Zinnsalz im D.R.P. 116942 kann auch durch Salze des Kupfers, Eisens, Chroms, Bleis oder Quecksilbers ersetzt werden. Statt der Salze können auch die entsprechenden Metalle in fein verteilter Form Verwendung finden. Während der Reduktion wird das Metall entweder fortwährend abgeschieden und löst sich dann wieder auf, oder aber seine Ionen gehen von dem höheren Wertigkeitszustand in den niederen über und wieder zurück, z. B.: $Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot}$; $Cr^{\cdot\cdot\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot}$ (die Pfeile von links nach rechts deuten Stromwirkung, die Pfeile von rechts nach links die Wirkung des Nitrokörpers an). Als Beispiele führt das Patent die Reduktion des Nitrobenzols in Gegenwart von Kupferchlorür, Kupferpulver oder Eisenchlorür an.

D.R.P. 123813 (30. März 1900)[3]). Dieses Verfahren gehört

[1]) Z. f. Elektrochem. 7, 569—571 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 587 [1902].
[2]) Z. f. Elektrochem. 7, 570 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 588 [1902].
[3]) Z. f. Elektrochem. 8, 216 [1902]; J. d. Elektrochem. 8, 589 [1902].

streng genommen nicht zu den eigentlichen elektrochemischen Reduktionsverfahren. Immerhin steht es diesen so nahe, daß seine Erwähnung hier berechtigt ist. Nach dem Patent reduziert man Nitro- oder Azoverbindungen in Gegenwart von Salzsäure mit einem solchen Ueberschuß von Zinn, daß vorwiegend die leicht löslichen Zinnchlorürdoppelsalze der entsprechenden Amine entstehen. Aus diesen entfernt man das Zinn mit Hilfe des elektrischen Stromes. Das Verfahren gestattet wegen der Leichtlöslichkeit der Zinnchlorürdoppelsalze in konzentrierter Lösung zu arbeiten und mit Stromdichten von 18 A./qdcm das Zinn auszufällen. Beschrieben ist die Reduktion des p-Aminoazobenzols zu Anilin und p-Phenylendiamin. Vor dem Fällen des Zinns mit Hilfe von Schwefelwasserstoff hat das Verfahren sicherlich Vorzüge, doch ist es schon durch die beiden D.R.P. 116942 und 117007 überholt worden.

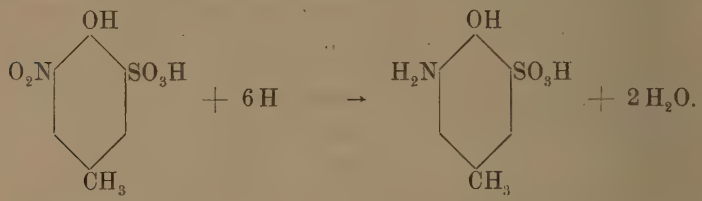
D.R.P. 127815 (8. Februar 1901)[1]) hat sowohl wissenschaftliches als technisches Interesse. Es ersetzt das Zinn im vorhergehenden Patent durch Kupfer. Das bei dem Reduktionsprozeß in Lösung gegangene Kupfer wird elektrolytisch niedergeschlagen. Neu und auffallend ist die Tatsache, daß Kupfer, welches von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure allein nicht angegriffen wird, in Gegenwart von Nitroverbindungen glatt in Lösung geht.

In die Kategorie der Boehringerschen Reduktionsverfahren zur Herstellung von Aminen gehört auch das

D.R.P. 168273 (30. April 1903)[2]) der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning. Dieses Patent beschreibt die elektrolytische Reduktion organischer Stoffe in saurer Lösung oder Suspension bei Gegenwart von Titansalzen. Als Kathodenmaterial ist Blei am geeignetsten, als Anodenmaterial kommen Blei, Platin oder Kohle in Betracht. Die Wirkung der dem Katholyten zugesetzten Titansalze beruht darauf, daß sie unter dem Einflusse des Stromes in Titanosalze übergehen. Titanosalze sind, wie Knecht[3]) zuerst fand, kräftige Reduktionsmittel für organische Stoffe. Indem das an der Kathode erzeugte Titanosalz reduzierend wirkt, geht es in Titanisalz über und bietet sich dem Strom von neuem dar. Nach den Angaben des Patents ist beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung die Anwendung eines Diaphragmas nicht erforderlich, wohl aber bei der

[1]) Z. f. Elektrochem. **8**, 217 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 591 [1904].
[2]) Z. f. Elektrochem. **12**, 688 [1906].
[3]) J. d. Elektrochem. **10**, 611 [1905].

Reduktion in salzsaurer Lösung. Die an der Kathode gebildeten Titanosalze wirken nämlich in allernächster Nähe der Kathode reduzierend, so daß sie gar nicht an die Anode gelangen können; eine Rückoxydation an der Anode ist also ausgeschlossen. Unter den zahlreichen Beispielen ist auch die Reduktion der o-Nitro-p-Kresol-o-Sulfosäure zur o-Amino-p-Kresol-Sulfosäure beschrieben:



Ueber die wirtschaftliche Bedeutung der Boehringerschen Patente äußerten sich einerseits Häußermann[1]) und anderseits Buchner[2]). Nach Häußermann wird das Verfahren des D.R.P. 116942 mit der Zeit die Reduktion mit Hilfe von Eisen und Salzsäure verdrängen, da für seine Durchführung nur Kohlen bezw. Maschinenkräfte benötigt werden. Für die jährliche Produktion an Anilin und anderen Aminen in Deutschland würden im Jahre 1901 30000 elektrische Pferdekräfte aufzuwenden gewesen sein.

Nähere Angaben über die Brauchbarkeit und Ausführungsform des Boehringerschen Verfahrens in der Laboratoriumspraxis verdanken wir Chilesotti[3]). Das elektrolytische Bad besteht zweckmäßig aus einem Becherglas mit eingesetzter Tonzelle, die auf einem runden gewellten Nickel- oder Kupferdrahtnetz ruht. Der Raum zwischen Tonzelle und Becherglaswandung nimmt die Kathodenflüssigkeit und die Kathode — am besten ein Nickel- oder Kupferdrahtnetz — auf. Anode — meist ein Bleiblech — und Anodenflüssigkeit — zweckmäßig verdünnte Schwefelsäure — befinden sich in der Tonzelle. Für einen guten Erfolg der Reduktion ist die richtige Bemessung der Säurekonzentration von größter Bedeutung. Zu hohe Säurekonzentration bedingt Vergrößerung der Umlagerungsgeschwindigkeit der zwischendurch entstehenden Arylhydroxylamine in Aminophenole bezw. Halogenaniline. Wendet man zu wenig Säure an, so erhält man am

---

[1]) Häußermann, Z. f. angew. Chem. 1901, 380.

[2]) Ueber die Bedeutung der Elektrochemie für die organische Technik. V. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie in Berlin 1903.

[3]) Z. f. Elektrochem. 7, 768—773 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 590 [1902].

Schluß der Reduktion keine klare Lösung, denn es entstehen (wie im Gießener Institut öfters gefunden wurde) beträchtliche Mengen Azoxyverbindungen bezw. deren Derivate (Benzidine!). Die Reduktionsgeschwindigkeit scheint sich also bei Herabsetzung der Säurekonzentration zu vermindern. Als zweckmäßigste Säurekonzentration gibt Chilesotti die an, bei der nach Beendigung der Reduktion der Katholyt in Bezug auf freie Säure noch 0,8 bis 0,7 normal ist. Ob man eine Emulsion oder Lösung des Nitrokörpers anwendet, ist für das Endresultat meist unerheblich. Emulsionen stellt man zweckmäßig in der Weise dar, daß man eine Lösung des Nitrokörpers in Alkohol während der Elektrolyse allmählich zu der Kathodenflüssigkeit fügt. Durch stoßweises Auf- und Abbewegen der Kathode sorgt man für gute Durchmischung des Katholyten und beugt so Verarmungserscheinungen an Nitroverbindungen in der Nähe der Kathode vor. Bei Anwendung einer Emulsion hellt sich die Kathodenflüssigkeit im Laufe der Elektrolyse auf und ist am Schlusse der Reduktion meist klar. Sie enthält das Salz des betreffenden Amins mit der angewandten Säure. Chilesotti empfiehlt eine Stromdichte von 10 bis 12 A./qdcm. Die Temperatur soll im allgemeinen zwischen 40 bis 50 ° liegen, nur bei der Reduktion hoch schmelzender Nitroverbindungen ist eine höhere Temperatur angebracht. Die folgende Tabelle enthält die von Chilesotti erhaltenen Resultate:

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchstemperatur	Angewandte Strommenge in Amp.-St.	Erhaltene Produkte	Materialausbeute	Stromausbeute
1	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 11 g HCl und 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	45°	26,5	12,76 g Anilin	84,4 %	83,5 %
2	Wie bei Versuch 1	20°	28,5	11.4 g Anilin	75,4 %	66,9 %
3	40 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 22 g HCl und 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	47°	53,5	23,1 g Anilin	76,4 %	76,4 %
4	Wie bei Versuch 3	21°	55,9	25,8 g Anilin	85,4 %	80,9 %
5	20 g Nitrobenzol in 30 ccm Alkohol, 250 ccm Wasser mit 17,6 g HCl und 1 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$	55°	28,4	12,6 g Anilin	83,1 %	75,1 %

Versuch Nr.	Zusammensetzung der Kathodenlösung	Mittlere Versuchstemperatur	Angewandte Strommenge in Amp.-Std.	Erhaltene Produkte	Materialausbeute	Stromausbeute
6	Wie bei Versuch 5, jedoch an Stelle von HCl: 23,6 g H_2SO_4 und statt $CuCl_2$: 1,5 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$	45°	28,2	11,8 g Anilin	78,3 %	70,5 %
7	20 g o-Nitrochlorbenzol in 30 ccm Alkohol, 300 ccm 5%ige HCl mit 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	58°	22,5	13,0 g o-Chloranilin, Siedep. 207—208°	80,3 %	70,5 %
8	12,6 g m-Nitranilin, 250 ccm 6,5 %ige HCl mit 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	38°	15,0	16,3 g salzsaures m-Phenylendiamin	98,7 %	95,9 %
9	19,4 g p-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm 5 %ige HCl mit 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	65°	24,0	14,2 g p-Toluidin, Schmelzp. 44,5°	96,4 %	91,6 %
10	20 g o-Nitrotoluol in 35 ccm Alkohol, 300 ccm 5 %ige HCl mit 1 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	45°	24,0	14,8 g o-Toluidin vom Siedep. 197 bis 199°	96,7 %	94,6 %

Bei normalem Gang der Reduktion schwankt die Materialausbeute zwischen 78,3 und 98,7 %, die Stromausbeute zwischen 70,5 und 95,9 %. Für die Ausbeute ist es kaum wesentlich, ob man der Kathodenflüssigkeit $SnCl_2$ oder $CuCl_2$ zusetzt. Ersatz der Salzsäure durch Schwefelsäure und des $CuCl_2$ durch $CuSO_4$ vermindert die Ausbeute an Amin etwas. Viel größeren Einfluß auf das Resultat der Reduktion als die eben genannten Faktoren scheint die Natur des angewandten Nitrokörpers zu besitzen. Die beste Ausbeute wurde bei der Reduktion des m-Nitranilins erhalten (98,7 und 95,9 %), dann folgt o-Nitrotoluol (96,7 und 94,6 %), p-Nitrotoluol (96,4 und 91,6 %), Nitrobenzol (84,4 und 83,5 %) und schließlich o-Nitrochlorbenzol (80,3 und 70,5 %).

c) Zusammenstellung der bisher zu Aminen reduzierten Nitroverbindungen.

Die folgende Zusammenstellung enthält die bisher in schwach saurer Lösung zu Aminen reduzierten Mononitroverbindungen:

A. Nitrokohlenwasserstoffe.

1. Nitrobenzol.

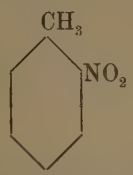
: Anilin. (Die Ausbeute wechselt mit den Versuchsbedingungen. Das Boehringersche und das Elbssche Verfahren geben fast quantitative Ausbeute an Anilin.)

Häußermann, Chem. Ztg. 1893, 129. Haber, Z. f. Elektrochem. **4**, 506 [1898]. Elbs und Silbermann, Z. f. Elektrochem. **7**, 589 [1901]. Chilesotti, Z. f. Elektrochem. **7**, 768 [1901]. D.R.P. 116942, Z. f. Elektrochem. **7**, 569 [1901], J. d. Elektrochem. **8**, 590, 595 [1902].

Außerdem vergleiche die älteren Angaben von:

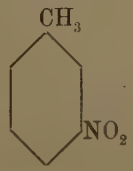
Voigt, J. d. Elektrochem. I, 246 [1895]. Kendall, D.R.P. 21131.

Ueber die Bildung von Nebenprodukten bei der Reduktion von Nitrobenzol und seinen Homologen siehe diese Monographie S. 108.

2. o-Nitrotoluol. 

: o-Toluidin. (Ausbeuten nach dem Elbsschen und nach dem Boehringerschen Verfahren sehr gut.)

Literatur siehe Nr. 1.

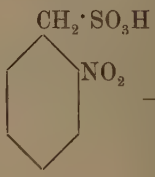
3. m-Nitrotoluol. 

: m-Toluidin. (Ausbeute nach dem Verfahren von Elbs sehr gut.) Literatur siehe Nr. 1.

4. p-Nitrotoluol.

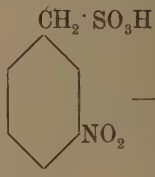
: p-Toluidin. (Ausbeuten sowohl nach dem Boehringer-schen als auch nach dem Elbsschen Verfahren sehr gut.)

Literatur siehe Nr. 1.

5. o-Nitrobenzylsulfosäure. 

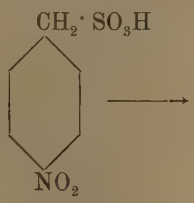
: o-Aminobenzylsulfosäure. (Die Ausbeute beträgt nach dem Elbsschen Verfahren an Bleielektroden bis zu 100%.)

Weis und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

6. m-Nitrobenzylsulfosäure. 

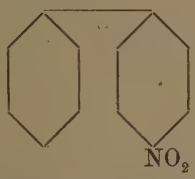
: m-Aminobenzylsulfosäure. (Die Ausbeute beträgt an Bleielektroden nach dem Elbsschen Verfahren bis zu 54%.)

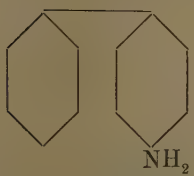
Weis und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

7. p-Nitrobenzylsulfosäure. 

: p-Aminobenzylsulfosäure. (Die Ausbeute beträgt nach dem Elbsschen Verfahren an Bleielektroden bis 72%.) Bei der Reduktion aller drei Nitrobenzylsulfosäuren ist die Ausbeute an den entsprechenden Aminobenzylsulfosäuren an Platinelektroden bedeutend geringer als an Bleielektroden, wie nach den im Kapitel 2 gegebenen Auseinandersetzungen zu erwarten war.

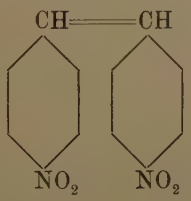
Weis und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

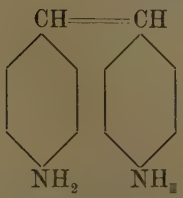
8. p-Nitrobiphenyl. 



: p-Aminobiphenyl. (An Blei- oder Platinkathoden in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung.)

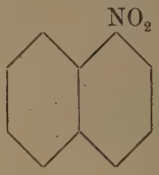
Fichter und Sulzberger, Ber. Ber. **37**, 881 [1904]; Z. f. Elektrochem. **10**, 390 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 758 [1906].

9. p-Dinitrostilben. 



: p-Diaminostilben.

Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochemie **10**, 762 [1905].

10. α-Nitronaphtalin. 

: α-Naphtylamin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren sehr gut.)

D.R.P. 116942. Z. f. Elektrochem. **7**, 569 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 586—589 [1902]. Voigt, Z. f. angew. Chemie 1894, 108.

B. Halogenisierte Kohlenwasserstoffe.

1. o-Nitrochlorbenzol.

: o-Chloranilin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren recht gut.)

Chilesotti, Z. f. Elektrochem. **7**, 768 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 590 bis 594 [1903].

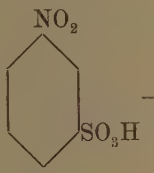
2. p-Nitrochlorbenzol.

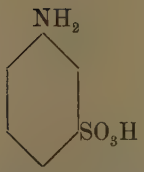
: p-Chloranilin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren in der Hitze 55—60 %, in der Kälte 85—90 %.)

Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

C. Sulfosäuren der Nitrokohlenwasserstoffe.

1. m-Nitrobenzolsulfosäure.

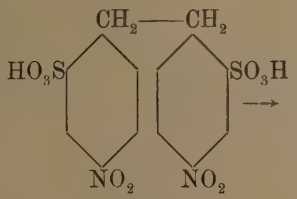


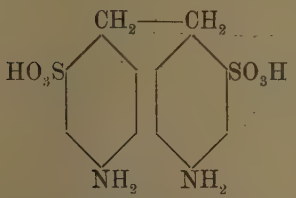


: Metanilsäure. (Ausbeute in wäßrig-schwefelsaurer Lösung an Platinkathoden sehr gut.)

Häußermann, Chem.-Ztg. 1893, 209.

2. p-Dinitrodibenzyl-o-disulfosäure.



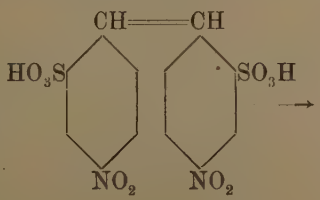


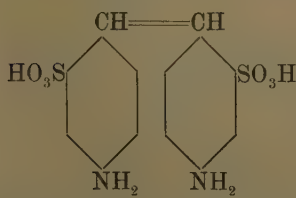
: p-Diaminodibenzyl-o-disulfosäure.

(Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren gut.)

Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochemie **10**, 762 [1905].

3. p-Dinitrostilben-o-disulfosäure.



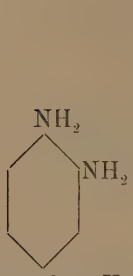


: p-Diaminostilben-o-disulfosäure.

(Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren gut.)

Literatur siehe Nr. 2.

D. Nitroamine.

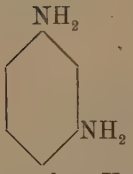


o-Nitroanilin[1]). ⟶

: o-Phenylendiamin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren sehr gut.)

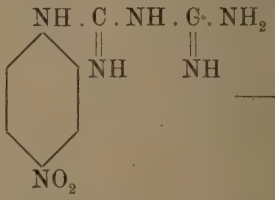
Brand, nicht veröffentlichte Versuche.

m-Nitroanilin. ⟶

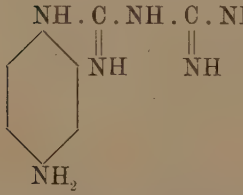


: m-Phenylendiamin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren fast quantitativ.)

Chilesotti, Z. f. Elektrochem. **7**, 768 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 590 [1902].



p-Nitrophenyldiguanidin. ⟶

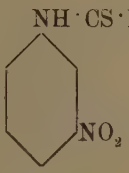


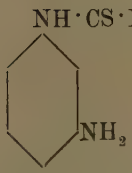
: p-Aminophenyldiguanidin. (In guter Ausbeute nach dem Elbsschen Verfahren.)

R. Hermann, Monatshefte f. Chemie **26**, 1021/37 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 685 [1906].

[1]) o-Nitroacetanilid liefert nach dem Boehringerschen Verfahren in salzsaurer Lösung (neben o-Azoxy- und o-Azoacetanilid) unter Abspaltung der Acetylgruppe in der Hauptsache o-Phenylendiamin. (Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4062 [1906].) m- und p-Nitroacetanilid gehen unter diesen Bedingungen glatt in m- bezw. p-Aminoacetanilid über.

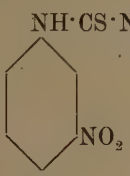
E. Nitrothioharnstoffe.

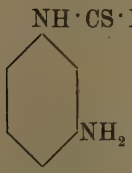
1. m-Nitrodiphenylthioharnstoff. 



: m-Aminodiphenylthioharnstoff. (Nach dem Boehringerschen Verfahren 70 % Ausbeute.)

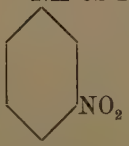
Schlemmer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

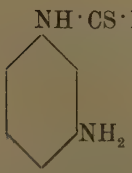
2. m-Nitrophenyl-o-tolylthioharnstoff. 



: m-Aminophenyl-o-tolylthioharnstoff. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren 70 %.)

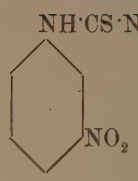
Literatur siehe Nr. 1.

3. m-Nitrophenyl-p-tolylthioharnstoff. 

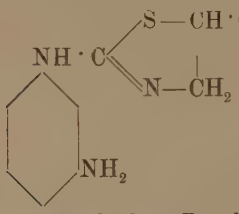


: m-Aminophenyl-p-tolylthioharnstoff. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren gut.)

Literatur siehe Nr. 1.

4. m-Nitrophenylallylthioharnstoff. 

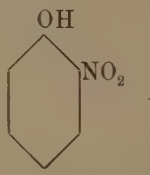
: m-Aminophenylaminomethylthiazolin (?).

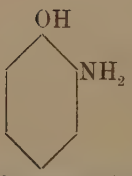


(Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren gut.)

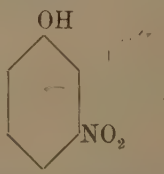
Literatur siehe Nr. 1.

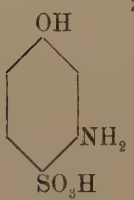
F. Nitrophenole.

1. o-Nitrophenol. 

: o-Aminophenol.  (Ausbeute nach dem Elbsschen Verfahren an einer Bleikathode in schwefelsaurer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Bleiacetatlösung bei einer D.K. = 5 Amp./qdcm 94,8 % Rohprodukt und 74 % Reinprodukt.

Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

2. m-Nitrophenol. 

: m-Aminophenolsulfosäure.  (Wurde nach der Elbsschen Methode an einer Bleielektrode in verdünnter alkoholisch-schwefelsaurer Lösung reduziert. Sulfonierung des m-Aminophenols scheint erst beim Aufarbeiten des Katholyten eingetreten zu sein.)

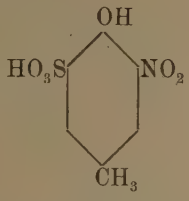
Klappert, Z. f. Elektrochem. 8, 791/792 [1902]; J. d. Elektrochem. 9, 586 [1904].

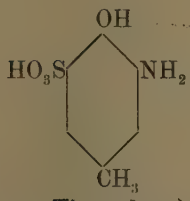
3. p-Nitrophenol.

⟶

: p-Aminophenol. (Rohausbeute unter den bei o-Nitrophenol angegebenen Versuchsbedingungen 86,5 %.)

Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

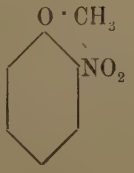
4. o-Nitro-p-kresol-o-sulfosäure. 

⟶ 

: o-Amino-p-kresol-o-sulfosäure. (In Gegenwart von Titansalzen.)

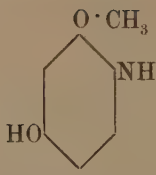
D.R.P. Nr. 168273; Z. f. Elektrochem. **12**, 688/689 [1906].

G. Nitrophenoläther.

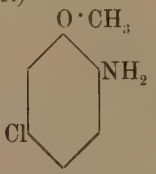
1. o-Nitroanisol. 

⟶

: o-Anisidin. (Ausbeute: a) Nach der Elbsschen Methode an Blei 67 %; b) nach dem Boehringerschen Verfahren in salzsaurer Lösung 83,45 % Stoffausbeute, 78,3 % Stromausbeute.)



: 2-Amino-5-Oxyanisol. (Nebenprodukt bei der Reduktion [des o-Nitroanisols] nach dem Elbsschen Verfahren und bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver.)



: 2-Amino-5-Chloranisol. (Nebenprodukt bei der Reduktion [des o-Nitroanisols] nach dem Boehringerschen Verfahren.)

Brand, J. pr. Chemie (2) **67**, 145 [1903]. Schudt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

2. p-Nitroanisol.

: p-Anisidin. (Ausbeute: a) nach dem Elbsschen Verfahren 54,7 % Stoffausbeute; b) nach dem Boehringerschen Verfahren 78,4 % Stoffausbeute bezw. 75,7 % Stromausbeute.)

Schudt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

3. o-Nitrophenetol.

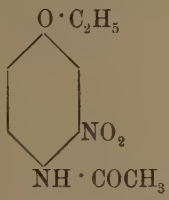
: o-Phenetidin. (Ausbeute: a) nach dem Elbsschen Verfahren 71,6 %; b) nach dem Boehringerschen Verfahren 91,2 % Stoffausbeute, 89,4 % Stromausbeute.)

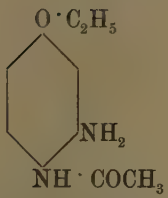
Literatur siehe Nr. 1.

4. p-Nitrophenetol.

: p-Phenetidin. (Ausbeute: a) nach dem Elbsschen Verfahren 76,6 %; b) nach dem Boehringerschen Verfahren 85,3 % Stoffausbeute, 80 % Stromausbeute.)

Literatur siehe Nr. 2.

5. o-Nitrophenacetin. 



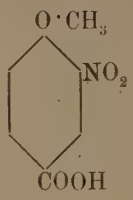
: o-Aminophenacetin. (Ausbeute: a) nach dem Elbsschen Verfahren 63,2 %; b) nach dem Boehringerschen Verfahren 94,1 % Stoffausbeute, 93,4 % Stromausbeute.)

Literatur siehe Nr. 2.

6. p-Nitrophenyl-p-Tolyläther.

: p-Aminophenyl-p-Tolyläther. (In salzsaurer Suspension an einer Zinnkathode.)

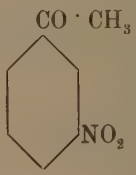
Häußermann und Schmidt, Ber. Ber. **34**, 3770 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 595 [1902].

7. Nitroanissäure. 

: Aminoanissäure. (Ausbeute nach dem Elbsschen Verfahren an Bleielektroden 57 %.)

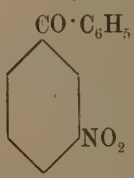
Schumacher, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

H. Nitroketone.

1. m-Nitroacetophenon. 

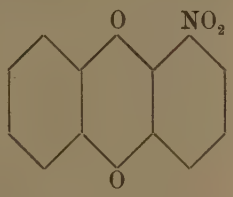
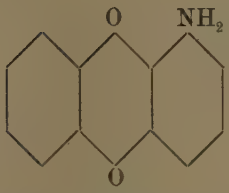
: m-Aminoacetophenon. (Nach dem Boehringerschen Verfahren 75 % Ausbeute.)

Elbs und Wogrinz, Z. f. Elektrochem. **9**, 430 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 753—758 [1905].

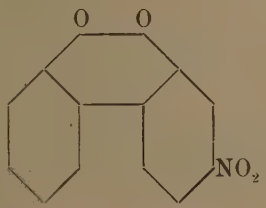
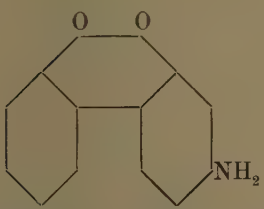
2. m-Nitrobenzophenon. 

: m-Aminobenzophenon. (Nach dem Boehringerschen Verfahren gute Ausbeute.)

Elbs und Wogrinz, Z. f. Elektrochem. **9**, 431 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 753—758 [1905].

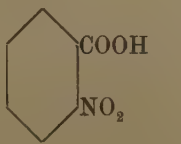
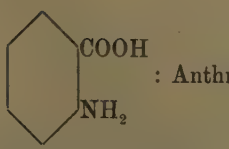
3. α-Nitroanthrachinon.   : α-Aminoanthrachinon. (In schwefelsaurer Lösung an Platinkathoden.)

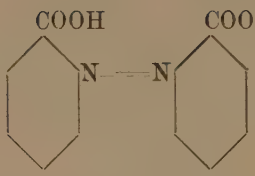
J. Möller, Z. f. Elektrochem. **7**, 741—743 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 598 [1902].

4. 3-Nitrophenanthrenchinon.   : 3-Aminophenanthrenchinon. (In eisessig-schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden.)

J. Möller, Elektrochem. Z. **10**, 199,202, 222/226 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 758 [1906].

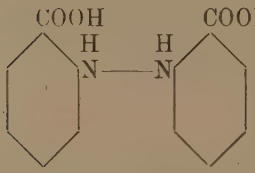
J. Nitrobenzolkarbonsäuren.

1. o-Nitrobenzoesäure.   : Anthranilsäure. (In wäßriger Lösung unter Zusatz von wenig Schwefelsäure.)



: o-Azobenzoesäure

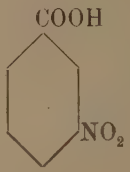
und

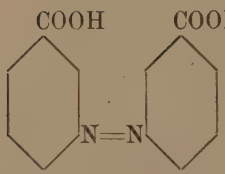


: o-Hydrazobenzoesäure.

Hostmann, Chem. Ztg. 1893, 1099.

2. m-Nitrobenzoesäure[1]).

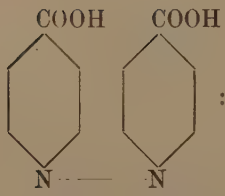




: m-Azobenzoesäure.

Literatur siehe Nr. 1.

3. p-Nitrobenzoesäure[2]).



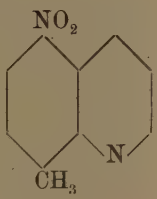
: p-Azobenzoesäure.

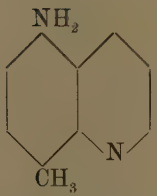
Literatur siehe Nr. 1.

---

[1]) u. [2]) m- und p-Nitrobenzoesäure sind der Vollständigkeit wegen hier angeführt.

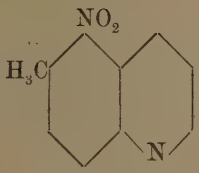
K. Nitrochinoline.

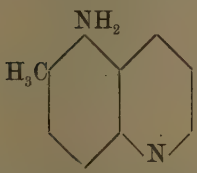
1. ana-Nitro-o-Toluchinolin. 



: ana-Amino-o-Toluchinolin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren 85 %.)

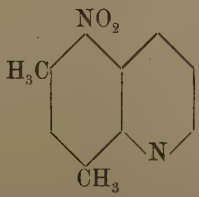
Zöckler, Inaug.-Dissertation. Gießen 1904.

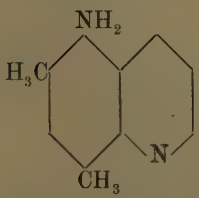
2. ana-Nitro-p-Toluchinolin. 



: ana-Amino-p-Toluchinolin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren 90 %.)

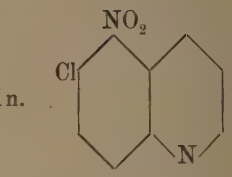
Literatur siehe Nr. 1.

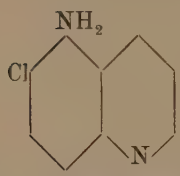
3. ana-Nitro-o-p-Xylochinolin. 



: ana-Amino-o-p-Xylochinolin. (Ausbeute nach dem Elbsschen und nach dem Boehringerschen Verfahren 90 %.)

Literatur siehe Nr. 1.

4. ana-Nitro-p-Chlorchinolin. 

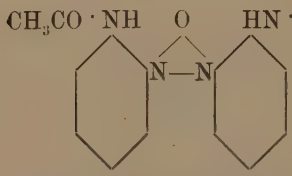


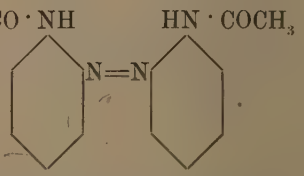
: ana-Amino-p-Chlorchinolin. (Ausbeute nach dem Boehringerschen Verfahren in der Hitze 12%, in der Kälte 41%.)
Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

d) Bildung von Nebenprodukten bei der Darstellung von Aminen.

Obgleich sich sowohl bei dem Elbsschen als auch bei dem Boehringerschen Verfahren der Reduktionsverlauf sehr rasch vollzieht, so sind doch einige Fälle bekannt geworden, bei denen neben den Aminen reichlich Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen bezw. Benzidine oder Aminophenole bezw. Halogenamine erhalten wurden.

Brand und Stohr[1]) erhielten bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid nach dem Boehringerschen Verfahren außer o-Phenylendiamin in geringer Menge ein Gemisch von o-Azoxy- und o-Azoacetanilid:

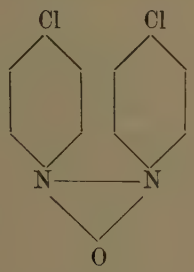


und


Sie konnten feststellen, daß die Kondensation zwischen o-Hydroxylamino- und o-Nitrosoacetanilid von Mineralsäuren — wenn auch nicht in dem Maße wie von Alkalien — sichtbar beschleunigt wird. In diesem Falle reicht die Reduktionsgeschwindigkeit also nicht aus, um die Azoxybildung vollständig zu verhindern. Weinerth[2]) fand bei der Darstellung von p-Chloranilin nach dem Boehringerschen

[1]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].
[2]) Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

Verfahren 1,5 bis 3% des angewandten p-Chlornitrobenzols an p-Dichlorazoxybenzol:



p-Chlornitrosobenzol und p-Chlorphenylhydroxylamin vereinigen sich also auch in saurer Lösung noch rasch genug, um trotz der durch Zusatz von Zinnchlorür bedingten großen Reduktionsgeschwindigkeit geringe Mengen von p-Dichlorazoxybenzol zu bilden. Wie wir später sehen werden, fanden Bamberger und Rising[1]), daß in o- oder p-Stellung zur NO- bezw. NH(OH)-Gruppe befindliche Methylgruppen die Vereinigungsgeschwindigkeit der betreffenden Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen herabsetzen. Obige und andere Beobachtungen sprechen dafür, daß es umgekehrt auch Substituenten gibt, welche die Azoxybildungsgeschwindigkeit beschleunigen. Systematische Untersuchungen in dieser Richtung werden die hier obwaltenden Verhältnisse klären[2]).

Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß bei der Reduktion von Nitroverbindungen nach dem Elbsschen Verfahren je nach den Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Aminophenolen bezw. gechlorten Aminen entstehen. Wie sich gezeigt hat, gilt das Gleiche auch für das Boehringersche Verfahren, und im folgenden sollen die Beobachtungen angeführt werden, die in der Literatur über Bildung intramolekularer Umlagerungsprodukte von Arylhydroxylaminen bei der Reduktion von Nitroverbindungen nach dieser Methode registriert worden sind.

Nach Pinnow[3]) wird die Bildung gechlorter Amine bei der Reduktion von Nitroverbindungen außer von der Erhöhung der Säure-

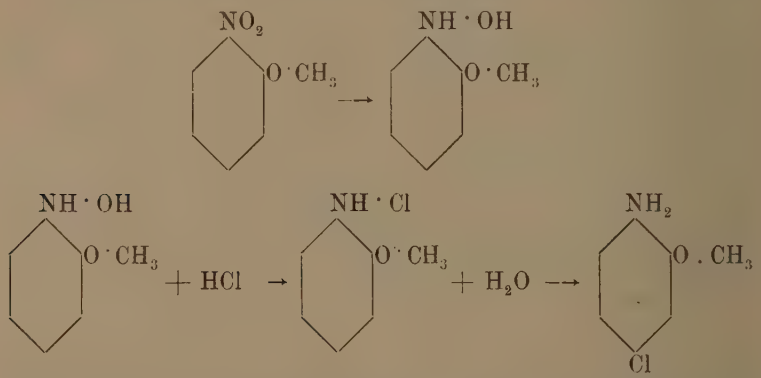
---

[1]) Vergl. Kapitel IV, 3, a, α.

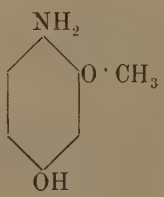
[2]) Auf die von B. Flürscheim (Journ. f. pr. Chem. (2) **71**, 497 [1905]) an die Bildung von Azoxyverbindungen bei der Reduktion gewisser Nitroverbindungen in saurer Lösung geknüpften Erörterungen kann hier nicht eingegangen werden.

[3]) Pinnow, Journ. f. pr. Chem. (2), **63**, 352 [1901]; **65**, 579 [1902].

konzentration und der Versuchstemperatur noch durch die Gruppen $-N(CH_3)_2$, $=NCH_3$, $-CO \cdot CH_3$, $-O \cdot CH_3$ und $-CH_3$ begünstigt, falls sich diese in Orthostellung zu der Nitrogruppe befinden, während die $-NH_2$- und $-NH \cdot CH_3$-Gruppe ohne Einfluß auf den Verlauf dieser Reaktion sind. Pinnow glaubte auf Grund seiner auf rein chemischem Wege gemachten Erfahrungen annehmen zu dürfen, daß der Einfluß dieser Gruppen auch bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren zum Ausdruck kommt. Die Vermutung Pinnows wurde durch Brand[1]) bestätigt, der bei der Reduktion des o-Nitroanisols nach dem Boehringerschen Verfahren sowohl an Nickelkathoden unter Zusatz von Zinnchlorür als auch an Kupferkathoden in Gegenwart von Kupferpulver in salzsaurer Lösung beträchtliche Mengen von p-Chlor-o-anisidin neben o-Anisidin erhielt:



Reduziert man in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferpulver an Kupferkathoden, so erhält man neben o-Anisidin 3-Methoxy 4-Aminophenol:



Zu den gleichen Resultaten wie Brand gelangte später Schudt[2]). Bei der großen technischen Bedeutung des Boehringerschen Re-

[1]) Brand, Journ. f. pr. Chem. **67**, 145 [1903].
[2]) Schudt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

duktionsverfahrens wären eingehende Untersuchungen über die eben erwähnte, bisher nur angeschnittene Frage erwünscht.

2. Die Bedeutung des Kathodenmaterials für den Verlauf elektrochemischer Reduktionen aromatischer Mononitroverbindungen.

Aus dem in den vorhergehenden Kapiteln Mitgeteilten ist deutlich zu erkennen, daß sowohl Kathodenmaterial als auch Zusätze von Metallsalzen zum Katholyten von großem Einfluß auf das Endergebnis der elektrochemischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen sind. Ueber das Wesen dieses Einflusses sind verschiedene Anschauungen geäußert worden, auf die im folgenden näher eingegangen werden soll.

Nach den Versuchen von Häußermann[1]) einerseits und denen von Elbs[2]) andererseits ist die Reduktionsenergie von Platinkathoden in alkoholisch-schwefelsaurer Nitrobenzollösung geringer als diejenige von Blei- bezw. Zinkkathoden. Die stärkere Reduktionswirkung von Blei- bezw. Zinkelektroden beruht nach Elbs auf einer rein chemischen Reduktionswirkung beider Metalle. Zink reduziert unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure Nitrobenzol und sendet Zinkionen in die Kathodenflüssigkeit. Diese werden vom Strom auf der Kathode entladen und als Zinkschwamm abgeschieden. Unter Reduktion weiterer Mengen von Nitrobenzol geht der Zinkschwamm von neuem in Lösung, und die Zinkionen werden alsbald wieder aus dem Katholyten entfernt. Auflösung und Abscheidung von Zink wiederholen sich so lange, bis alles Nitrobenzol in Anilin übergeführt worden ist. Dann wird das Zink auf der Kathode abgeschieden und geht nicht mehr in Lösung. Wie beim Zink liegen die Verhältnisse auch beim Blei. Nach Beendigung der Reduktion sind daher Zink- und Bleikathode — auch wenn sie vorher blank waren — mit Zink- bezw. Bleischwamm bedeckt. An Stelle einer Zinkkathode kann mit dem gleichen Erfolg auch eine solche aus unangreifbarem Metall angewandt werden, falls man dem Elektrolyten ein Zinksalz zusetzt. In diesem Fall scheidet der Strom zuerst Zink auf der Kathode ab, welches unter Reduktion des Nitrobenzols in Lösung geht, um vom Strom dann wiederum auf der Kathode niedergeschlagen zu werden. Genau so liegen die Verhältnisse bei Verwendung von Bleisalzen.

---

[1]) Häußermann, Chem. Ztg. 1893, 129, 209.

[2]) Elbs, Chem. Ztg. 1893, 209; Z. f. Elektrochem. **2**, 472 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 305, 306 [1897].

Nach Elbs spielt bei der Reduktion von Nitrobenzol an Zink bezw. Bleielektroden der Strom nur insofern eine Rolle, als er das bei dem folgender Gleichung entsprechenden Reduktionsvorgang:

$$3\,Zn + 3\,H_2SO_4 + C_6H_5 \cdot NO_2 = C_6H_5 \cdot NH_2 + 3\,ZnSO_4 + 2\,H_2O,$$

in Lösung gehende Zink auf der Kathode niederschlägt und so dieser Reaktion von neuem darbietet.

Nach Haber[1]) wird die gesamte Reduktionsarbeit durch die auf der Kathode zur Abscheidung gelangenden Ionen — in saurer Lösung durch Wasserstoffionen und in alkalischer Lösung durch Alkalimetall- oder Wasserstoffionen — geleistet. Für die Reduktionsenergie der Kathode ist deren Potential allein bestimmend; chemische Natur, Oberflächenbeschaffenheit und elektrische Vorbehandlung der Kathode spielen bei dem Reduktionsvorgang nur insofern eine Rolle, als sie den Wert des Kathodenpotentials beeinflussen.

Nach dem auf S. 76 Erläuterten besteht zwischen dem Elektrodenpotential, der Stromstärke und der Konzentration des Depolarisators die Beziehung:

$$E = x\,\frac{RT}{2}\,\ln\,\frac{J}{C_{xo}} - \text{konst.}$$

Die Konstante dieses Ausdrucks ist, wie aus den Gleichungen (III) und (IV) auf S. 75 hervorgeht, die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die an der Kathode sich abspielende Reduktion. Nach den Versuchen von Ruß[2]) äußert sich nun die Wirkung der chemischen Beschaffenheit und elektrischen Vorbehandlung der Kathode einerseits in der Erhöhung dieser Konstanten — also katalytischen Beschleunigung der Reduktionsgeschwindigkeit —, anderseits in der Vergrößerung des Faktors x. Da meist die letztere Wirkung überwiegt, so können chemische Natur und elektrische Vorbehandlung der Kathode trotz Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit doch eine Hemmung des Elektrodenvorgangs, also Steigerung des Kathodenpotentialwertes bedingen.

Haber[3]) hält eine chemische Wechselwirkung zwischen Depolarisator und Kathodenmaterial an irgend einer Stelle der Elektrode nicht für ausgeschlossen, doch hätte eine solche Reaktion mit der eigentlichen elektrochemischen Reduktion nichts zu tun, sondern würde

---

[1]) Literatur siehe S. 59 ff. und 74.

[2]) Ruß, Z. f. phys. Chem. **44**, 641—720 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 407 [1905].

[3]) Haber, Z. f. Elektrochem. **4**, 506 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 414 [1899].

mit ihr nur denselben Reaktionsraum teilen. Die Reduktionswirkung ist nach Haber an einer Zinkkathode deshalb stärker als an einer Platinkathode, weil sich an jener viel tiefere Potentiale als an dieser erreichen lassen.

J. Tafel[1]) sieht als Ursache für die große Reduktionsenergie der Zink- bezw. Bleikathoden die an diesen Elektroden herrschende hohe kathodische Ueberspannung an. Die elektrolytische Wasserstoffentwicklung findet nur bei Verwendung von platinierten Platinkathoden bei einem Potential statt, das dicht am Potential einer Wasserstoffelektrode gegen den gleichen Elektrolyten liegt. Bei Kathoden aus anderem Material tritt die elektrolytische Wasserstoffentwicklung dagegen erst bei einem Potential auf, das bedeutend über dem Potential der reversiblen Wasserstoffelektrode liegt. W. A. Caspari[2]) nennt die Differenz zwischen dem Potential der wirklichen Wasserstoffentwicklung und dem Potential der Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten kathodische Ueberspannung. Umstehende Tabelle, die der „Elektrochemie wässeriger Lösungen" von F. Foerster[3]) entnommen ist, enthält die von Caspari, E. Müller[4]) und A. Coehn und K. Dannenberg[5]) ermittelten Werte der kathodischen Ueberspannung für verschiedene Metalle in $^1/_1$ n-Schwefelsäure.

Nach Tafel[6]) erfolgt die Reduktion des Kaffeïns direkt durch die Wasserstoffionen, kann aber von ihnen nur nach Maßgabe der Möglichkeit bewirkt werden, wie sie ihre elektrische Ladung an der Kathode abgeben, was sich durch folgende Form der Reaktionsgleichung ausdrücken läßt:

$$\text{I.}\quad C_8H_{10}O_2N_4 + 4H^{\cdot} = C_8H_{12}ON_4 + H_2O + 4e.$$

Durch diese Bedingung ist die Reaktion auf die der Kathodenfläche direkt anliegende Flüssigkeitsschicht beschränkt.

Diese Einschränkung gilt ebenso für eine zweite Reaktion, welche

---

[1]) Tafel, Z. f. phys. Chem. **34**, 187 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 248 [1901].

[2]) Caspari, Z. f. phys. Chem. **30**, 89 [1899]; J. d. Elektrochem. **6**, 186 [1900].

[3]) Handbuch der angewandten physikalischen Chemie von Prof. Dr. Bredig. Bd. I. Verlag von Joh. Ambr. Barth. Leipzig 1905.

[4]) E. Müller, Z. f. anorg. Chem. **26**, 1 [1900].

[5]) A. Coehn und Dannenberg, Z. f. phys. Chem. **38**, 609 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 289 [1902].

[6]) Tafel, Z. f. phys. Chem. **34**, 199 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 248 [1901]. Ueber den Einfluß der Stromdichte auf den Wert der Ueberspannung siehe Tafel, Z. f. phys. Chem. **50**, 641 [1905].

Kathodenmaterial	Ueberspannung des Wasserstoffs, nach dem Auftreten erster Bläschen bestimmt		Ueberspannung des Wasserstoffs, nach dem Knickpunktverfahren bestimmt	
	von Caspari	von E. Müller	von E. Müller	von Coehn u. Dannenberg
	Volt	Volt	Volt	Volt
Platin (platiniert) . . .	0,005	0,01	—	0,000
Gold	0,02	0,06	—	0,05
Platin (poliert)	0,09	0,07	—	—
Silber	0,15	0,05	0,1	0,07
Nickel	0,21	0,03	—	0,14
Kupfer	0,23	0,03	— 0,02	0,19
Palladium	0,46	0,24	—	— 0,26
Kadmium	0,48	—	—	—
Zinn	0,53	0,43	—	—
Blei	0,64	0,35	—	0,36
Zink	0,70	—	—	—
Quecksilber	0,78	0,42	—	0,44

mit I. in Konkurrenz tritt, nämlich für die Bildung gasförmigen Wasserstoffs aus Wasserstoffionen:

$$\text{II.} \quad 2H^{\cdot} = H_2 + 2e.$$

Unter dem Einfluß des Stromdurchgangs können die Wasserstoffionen ihre Ladung auf der Kathode abgeben. Welche von den beiden Reaktionen I. und II. in den Vordergrund tritt, hängt von der Geschwindigkeit jeder dieser beiden Reaktionen unter den gegebenen Versuchsbedingungen ab. Auch ohne daß wir die Geschwindigkeit des Vorgangs I. kennen, läßt sich doch voraussagen, daß dieser unter sonst gleichen Umständen umso leichter und vollkommener erfolgen wird, je langsamer die Bildung von gasförmigem Wasserstoff (II.) stattfindet. Die von Caspari gemessenen „Ueberspannungswerte" an Kathoden aus verschiedenem Material zeigen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion II. in hohem Maße von dem Kathodenmaterial abhängig ist. Jene Ueberspannungswerte dürfen nach Tafel direkt als ein Maß für die Leichtigkeit des Eintritts der Reaktion I. an einer bestimmten Kathode angesehen werden, denn je höher sie sind, umso schwerer tritt unter sonst gleichen Umständen die Bildung von molekularem Wasserstoff ein. Die Reduktion von Kaffeïn wird also bei im übrigen gleichen Bedingungen am vollkommensten und schnellsten an Kathoden mit recht hoher Ueberspannung vor sich gehen, und obige

Tabelle lehrt, daß an Kathoden aus Quecksilber, Zink oder Blei die günstigsten Reduktionsbedingungen zu erwarten sind, wie auch durch Tafels Versuche bestätigt wurde.

Die von Tafel für die Reduktion des Kaffeïns gefundene Beziehung zwischen Reduktionsenergie und Ueberspannung einer Kathode tritt auch bei der Reduktion von Nitroverbindungen zu Tage. Aus den Versuchen von Elbs[1]) geht hervor, daß die Reduktion von Nitrobenzol in saurer Lösung an Zink- und Bleielektroden rascher als an Platinkathoden erfolgt, und Löb[2]) wandte Quecksilberkathoden zur glatten Ueberführung von Azoxy- bezw. Azobenzol in Benzidin an. Man könnte also geneigt sein, als Ursache der großen Reduktionsenergie von Zink-, Blei- und Quecksilberkathoden gegenüber dem Nitrobenzol die an diesen Metallen herrschende hohe kathodische Ueberspannung anzusehen.

Im Anschluß an das Boehringersche Reduktionsverfahren hat Chilesotti[3]) eingehende Versuche angestellt, um das Wesen des Einflusses, den das Kathodenmaterial bezw. die dem Katholyten zugefügten Metallsalze auf den Reduktionsverlauf aromatischer Nitroverbindungen ausüben, zu ergründen. Zunächst fand Chilesotti die Angabe des Patents, daß der Katholyt so lange Zinn enthält als noch unverändertes Nitrobenzol vorhanden ist, bestätigt; dabei ist es gleichgültig, ob man an mit Zinnschwamm bedeckten Zinnkathoden oder an Elektroden aus anderem Material in Gegenwart eines Zinnsalzes reduziert. Von dem Augenblick an, wo das gesamte Nitrobenzol reduziert worden ist, beginnt die Abscheidung von Zinnschwamm auf der Kathode, und bei genügend langer Stromdauer ist der Katholyt frei von Zinn. Fügt man jetzt zu der zinnfreien Lösung, ohne den Stromdurchgang zu unterbrechen, Nitrobenzol, so enthält sie sofort wieder Zinn, das erst dann aus ihr verschwindet, wenn auch der neue Zusatz von Nitrobenzol verbraucht worden ist. Diese Beobachtung spricht gegen eine nur katalytische Wirkung des Zinns, sie macht vielmehr eine rein chemische Beteiligung des Zinns an dem Reduktionsvorgang höchst wahrscheinlich. Ob eine Wechselwirkung zwischen Zinn und Nitrobenzol oder aber einem der Reduktionszwischenprodukte — Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin — stattfindet, läßt sich noch nicht entscheiden.

---

[1]) Siehe S. 85.

[2]) Löb, Z. f. Elektrochem. 7, 320, 333 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 474 [1901]; 8, 581 [1902].

[3]) Chilesotti, Z. f. Elektrochem. 7, 768/773 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 590 [1902].

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei Ersatz des Zinns durch Kupfer. Für eine möglichst vollständige Reduktion von Nitrobenzol ist es gleichgültig, ob man an einer Kathode aus beliebigem Material unter Zusatz eines Kupfersalzes oder aber an einer mit Kupferschwamm bedeckten Kathode arbeitet. In jedem Falle ist nach der vollständigen Ueberführung des Nitrobenzols in Anilin die Kathode mit Kupferschwamm bedeckt, und die Kathodenflüssigkeit ist frei von Kupfer. An einer blanken Kupferkathode [1]) erhält man aus Nitrobenzol Anilin nur in sehr mangelhafter Ausbeute. Chilesotti führt den Unterschied in der Wirkung blanker und mit Schwamm bedeckter Kupferkathoden darauf zurück, daß erstere sich nur langsam, letztere hingegen sehr rasch in der Säure unter Reduktion des Nitrobenzols bezw. dessen Reduktionsprodukte lösen. Eine Beobachtung von E. Müller [2]), daß Hydroxylamin von fein verteiltem Kupfer sehr leicht zu Ammoniak reduziert wird, ließ darauf schließen, daß auch β-Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Kupferschwamm ein ähnliches Schicksal wie Hydroxylamin erleidet und in Anilin übergeht. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche bestätigten die Vermutung vollständig.

Kupferschwamm [3]) vermag Nitrobenzol in Gegenwart von Salzsäure nur mit sehr geringer Geschwindigkeit zu Anilin zu reduzieren, dagegen geht β-Phenylhydroxylamin unter den gleichen Bedingungen in überraschend kurzer Zeit fast vollständig in Anilin über. Ohne Zusatz von Kupferschwamm gibt β-Phenylhydroxylamin mit Salzsäure ein Gemisch von o- und p-Chloranilin. Viel langsamer und unvollkommener als β-Phenylhydroxylamin wird Nitrosobenzol von Kupferschwamm in Gegenwart von Salzsäure zu Anilin reduziert. Als Ursache für die glatte Ueberführung von Nitrobenzol in Anilin nach dem Boehringerschen Verfahren ist also die rasche Reduktion des β-Phenylhydroxylamins durch Kupferschwamm anzusehen. Genau so wie Kupferschwamm wirken auch Ferrosalze, die nach dem D.R.P. 117007 ebenfalls als Zusätze zum Katholyten in Betracht kommen.

Nach Chilesotti nimmt also die Reduktion des Nitrobenzols nach dem Boehringerschen Verfahren in Gegenwart von Kupfer-

[1]) Vergl. hierzu Elbs und Silbermann S. 86.

[2]) E. Müller, Z. f. anorg. Chem. **26**, 1 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 320 [1902].

[3]) Vergl. hierzu D.R.P. 127815 und Buchner, Z. f. Elektrochem. **9**, 646 [1903].

oder Eisensalzen folgenden Verlauf. Der Strom reduziert Nitrobenzol zu β-Phenylhydroxylamin und erzeugt auf der Kathode schwammiges Kupfer bezw. wandelt die Ferrisalze in Ferrosalze um. Kupferschwamm bezw. Ferrosalze reduzieren während der Elektrolyse auf rein chemischem Wege β-Phenylhydroxylamin mit großer Geschwindigkeit zu Anilin, wobei Kupfer bezw. Ferriionen zurückgebildet werden, die sich dem Strom aufs neue darbieten. Ob und in welchem Betrage bei dem durch Kupfer- bezw. Ferrosalze gegebenen Kathodenpotential β-Phenylhydroxylamin auch vom Strom weiterreduziert wird, läßt sich bislang noch nicht sicher sagen.

Auf die positiveren Metallkathoden aus Zinn, Blei oder Zink und auf ein so starkes Reduktionsmittel wie das Chromoion darf ohne vorherige experimentelle Prüfung die von Chilesotti gegebene Deutung des Reduktionsverlaufs in Gegenwart von Kupfer- bezw. Eisensalzen nicht übertragen werden. Die genannten Metalle reduzieren aromatische Nitroverbindungen auch unmittelbar mit außerordentlich großer Geschwindigkeit. Der Strom wird in diesen Fällen also auch wieder β-Phenylhydroxylamin erzeugen und die betreffenden Metalle auf der Kathode niederschlagen. Die niedergeschlagenen Metalle können aber auf rein chemischem Wege sowohl β-Phenylhydroxylamin als auch Nitrobenzol reduzieren; wahrscheinlich werden sie aber das erstere bevorzugen, da sie dessen Reduktion offenbar mit größerer Geschwindigkeit auszuführen vermögen als die des Nitrobenzols. Nach Chilesotti sind die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen bei Gegenwart von Kupfersalzen einerseits und Zinnsalzen anderseits höchstens graduell verschieden.

Wie man sieht, klingt die Chilesottische Auffassung in vieler Beziehung an die von Elbs an. Daß sich das Kathodenmaterial auch rein chemisch an der Reduktionsarbeit beteiligt, dafür sprechen eine Reihe von Beobachtungen. So fand Frank[1]), daß Nickelkathoden bei der Reduktion von Chlorpikrin in 1%iger schwefelsaurer Lösung stark angegriffen werden. Brand und Stohr[2]) konnten das Gleiche bei der Reduktion von o-Nitroacetanilid in stark essigsaurer Lösung konstatieren.

Zu anderer Anschauung über das Wesen des Kathodenmaterialeinflusses auf den elektrolytischen Reduktionsprozeß gelangten Löb und Moore[3]). Obgleich Löb und Moore ihre Vorstellungen auf

[1]) Michel Frank, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

[2]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].

[3]) Löb und Moore, Z. f. phys. Chem. **47**, 418 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 751 [1906].

Grund von Reduktionsversuchen in alkalischer Lösung gewonnen haben, so sei doch an dieser Stelle auf sie eingegangen, da die Wirkungen des Kathodenmaterials auf den Reduktionsverlauf in alkalischer und in saurer Lösung zum mindesten wesensverwandt sind. Den Ansichten Tafels über die Reduktionsvorgänge an unangreifbaren Elektroden schließen sich Löb und Moore an. Für angreifbare Elektroden weisen sie hingegen die Reduktionsarbeit den an der Kathodengrenzfläche entladenen Metallionen zu. Diese teilen sich nach Maßgabe der Reaktionsgeschwindigkeiten in die Reduktion des Depolarisators und die Abscheidung auf der Kathode. Ist also die Reduktionsgeschwindigkeit gegenüber der Abscheidungsgeschwindigkeit sehr groß, so wird überhaupt kein Metall oder nur sehr wenig auf der Kathode abgeschieden werden. Denn alle Ionen, die nach ihrer Entladung reduzieren, scheiden sich auf der Kathode nicht ab, sondern gehen bei dem Reduktionsprozeß wieder in den Ionenzustand über.

Als Konsequenz dieser Vorstellung sehen Löb und Moore die Beschränkung des Begriffes der Ueberspannung an. Denn da die „kathodische Ueberspannung" eines Metalls nur für die Leichtigkeit der Wasserstoffabscheidung an einer Kathode aus diesem Metall maßgebend ist, und da bei Verwendung von angreifbaren Kathoden die entladenen Wasserstoffionen keine oder nur eine nebensächliche Rolle spielen, so kann die spezifische Reduktionswirkung dieser Kathoden nicht durch die kathodische Ueberspannung erklärt werden. Ob ein Metall angreifbar oder unangreifbar ist, hängt von der Art des Elektrolyten und des Depolarisators ab. Der Eintritt von Metallionen von der Kathode in den Elektrolyten kann ausbleiben bei dem Ausgangs- und angeregt werden durch ein Reduktionszwischenprodukt, d. h. also, eine anfangs unangreifbare Kathode kann im Verlaufe der Reduktion angreifbar werden[1]). Blei ist nach Löb und Moore in schwefelsaurer Lösung als unangreifbar anzusehen, nicht hingegen in alkalischer Lösung. Deshalb darf die starke Reduktionswirkung an Bleielektroden wohl in schwefelsaurer, nicht hingegen in alkalischer Lösung auf die kathodische Ueberspannung zurückgeführt werden; denn in ersterem Falle wird die Reduktionsarbeit durch entladene Wasserstoffionen geleistet, während im letzteren die reduzierend wirkenden Bleiionen an Stelle der Wasserstoffionen treten.

Auch an angreifbaren Elektroden ist nach Löb und Moore der Reduktionsvorgang ein elektrischer. Er findet, wenn man unterhalb

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **8**, 778 [1902]; **9**, 753 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 751 [1905].

des Potentials der Metallabscheidung oder der Wasserstoffentwicklung bleibt, in dem Maße statt, als nach dem Faradayschen Gesetze die Metallionen ihre Ladung an der Kathodengrenzfläche abgeben. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Depolarisator und den entladenen Ionen bildet die individuelle Charakteristik des die Ionen liefernden Metalles für seine Funktion als Reduktionsmittel unter den gerade vorliegenden Versuchsbedingungen. Der osmotische Druck dieser an der Kathodengrenzfläche befindlichen Metallionen, ihre durch den Strom gegebene Konzentration, bestimmt im Verein mit dem elektrolytischen Lösungsdruck der Kathode das Potential, so daß bei gleichem Potential an allen Elektroden die Reduktionsenergie denselben Betrag haben muß. Auf Grund dieser Erwägungen haben Löb und Moore in 2%iger Natronlauge suspendiertes Nitrobenzol unter Einhaltung eines Kathodenpotentials von 1,8 Volt gegen die Dezinormalelektrode an Kathoden von verschiedenem Material bezw. unter Zusatz von verschiedenen Metallhydroxyden reduziert. Als Hauptprodukte erhielten sie in allen Fällen Anilin und Azoxybenzol; Azo- und Hydrazobenzol traten nur manchmal spurenweise auf. In folgender Tabelle sind die Mittelwerte der gewonnenen Versuchsresultate zusammengestellt:

Nr.	Kathodenmetall bezw. Zusatz	Azoxybenzol in Prozenten	Anilin in Prozenten
1	Platin	58,3	36,9
2	Kupfer	59,7	33,2
3	Kupfer und Kupferpulver	40,6	52,6
4	Zinn	62,6	28,0
5	Zinnhydroxyd	52,0	41,6
6	Zink	49,3	40,8
7	Zinkhydroxyd	59,4	30,1
8	Blei	60,4	30,0
9	Bleihydroxyd	64,7	23,4
10	Nickel	62,1	34,9

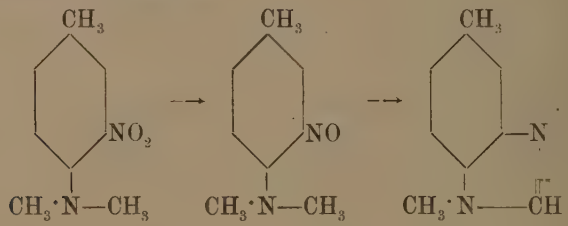
Aus ihren Versuchen schließen Löb und Moore: „Bei gleichem Kathodenpotential entstehen stets die gleichen Produkte in ähnlichen Ausbeuten, welches Kathodenmaterial oder welcher Zusatz zum Elektrolyten auch gewählt wird."

Die in der obigen Tabelle zu Tage tretenden, zum Teil recht starken Abweichungen der einzelnen Resultate voneinander führen

Löb und Moore auf die experimentellen Schwierigkeiten, die sich ihren Versuchen entgegenstellten, zurück [1]).

3. Bildung anomaler Reduktionsprodukte bei der Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in schwach saurer Lösung.

Einige Nitroverbindungen mit reaktionsfähigen Gruppen in Orthostellung zur Nitrogruppe liefern bei der Reduktion in schwach saurer Lösung statt der erwarteten Amine infolge von intramolekularer Kondensation heterocyklische Verbindungen. Eine sehr interessante Beobachtung in dieser Richtung verdanken wir Pinnow [2]). Reduziert man m-Nitrodimethyl-p-toluidin im Löbschen Kurzschlußelement [3]) oder mit Hilfe äußerer Stromzufuhr, so erhält man neben Dimethyltoluylendiamin in reichlicher Menge Dimethylbenzimidazol. Diese Verbindung entsteht aus dem bei der Reduktion zwischendurch gebildeten m-Nitrosodimethyl-p-toluidin infolge intramolekularer Wasserabspaltung im Sinne des Schemas:



Auffallenderweise entsteht kein Dimethylbenzimidazol, wenn man die Reduktion des m-Nitrodimethyl-p-toluidins auf rein chemischem Wege mit Hilfe von Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Graphitpulver bewirkt. Der Grund für das verschiedene Verhalten des m-Nitrodimethyl-p-toluidins bei der elektrochemischen und der rein chemischen Reduktion ist darin zu suchen, daß letztere — namentlich in Gegenwart von Graphitpulver, welches die Reaktion zwischen Zinn und Salzsäure erleichtert — viel rascher von statten geht als erstere. Bei

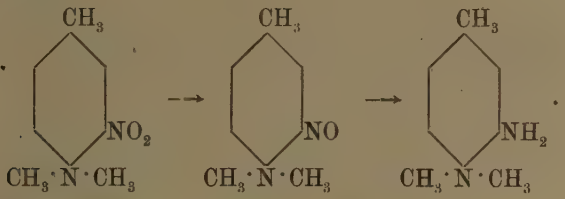
---

[1]) Die Aufarbeitungsmethode der Reduktionsprodukte nach Löb und Moore birgt einen prinzipiellen Fehler in sich. Löb und Moore trocknen den ätherischen, Anilin haltenden Auszug des Katholyten mit Chlorcalcium, einem Trockenmittel, das für Amine aus bekannten Gründen nicht angewandt werden sollte.

[2]) Pinnow, Journ. f. pr. Chem. (2) **63**, 352 [1901]; **65**, 579 [1902]; J. d. Elektrochem. **8**, 597 [1902]; **9**, 590 [1904].

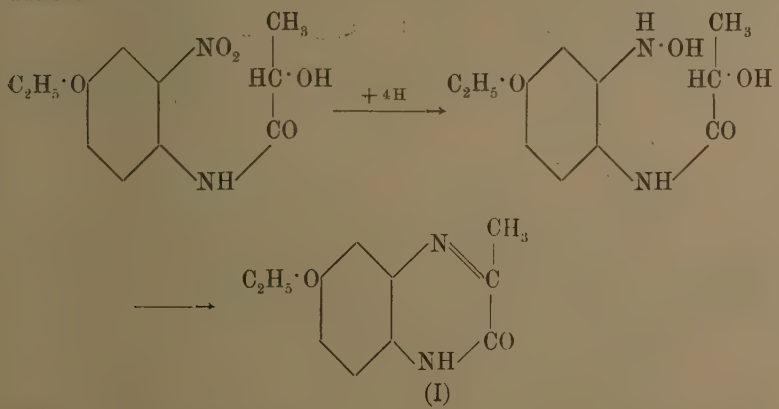
[3]) Vergl. S. 163—164.

der elektrochemischen Reduktion hat also das m-Nitrosodimethyl-p-toluidin Zeit zur Bildung des Dimethylbenzimidazols, während es auf rein chemischem Wege sofort zum Dimethyltoluylendiamin reduziert wird:



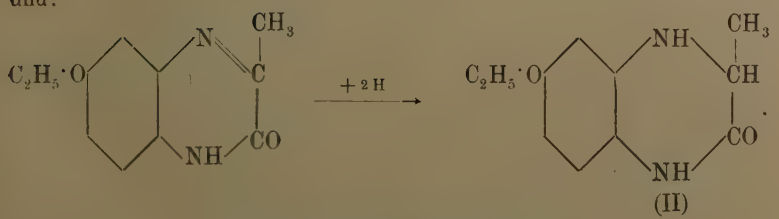
m-Nitrosodimethyltoluidin ließ sich wegen seiner geringen Beständigkeit nicht isolieren.

Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-aminophenetol (Nitrolaktophenin) nach dem Boehringerschen Verfahren erhielt Mette[1]) je nach der angewandten Strommenge an Stelle des erwarteten Aminolaktophenins zwei verschiedene Verbindungen, die er als Chinoxalinverbindungen ansieht:



(I)

und:

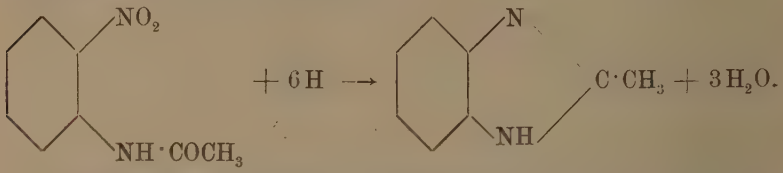


(II)

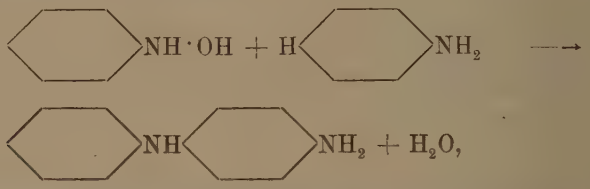
[1]) Mette, Inaug.-Dissertation. Gießen 1907.

Die der Formel (I) entsprechende Verbindung ist also durch Wasserabspaltung aus dem Hydroxylaminolaktophenin entstanden [1]). Bei der Reduktion geht sie in den der Formel (II) entsprechenden Körper über.

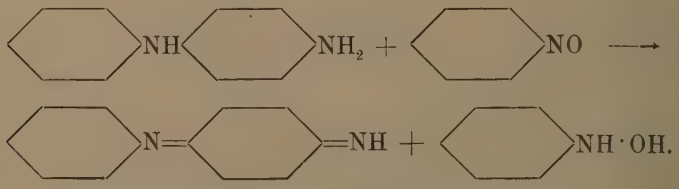
Nach Brand und Stohr [2]) liefert o-Nitroacetanilid bei der Reduktion in 80 %iger Essigsäure unter Zusatz von Zinnchlorür an einer Nickelkathode μ-Methylbenzimidazol:



Zum Schluß sei noch einer in neuester Zeit von Nover [3]) berichteten Beobachtung über die Bildung von Emeraldin bei der Reduktion von in 50 %iger Natriumbisulfatlösung oder in Kieselfluorwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,3 suspendiertem Nitrobenzol gedacht. Emeraldin verdankt nach Nover seine Bildung der Kondensation von β-Phenylhydroxylamin mit Anilin:



und Oxydation des gebildeten p-Aminodiphenylamins durch Nitrosobenzol zu Phenylchinondiimid:



Phenylchinondiimid polymerisiert sich schließlich zu Emeraldin.

---

[1]) Dieselbe Verbindung erhielt Mette als Nebenprodukt bei der Reduktion des Nitrolaktophenins in alkalischer Lösung.

[2]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4063 [1906].

[3]) Nover, Ber. Ber. **40**, 288—297 [1907].

4. Reduktion von Azoxy- und Azoverbindungen in schwach saurer Lösung.

Die Reduktion von Azoxy- und Azoverbindungen in schwach saurer Lösung führt entweder zu Diphenyl- bezw. Diphenylaminabkömmlingen oder zu Aminen. Ob die erstere Art von Verbindungen oder die zweite Art in den Vordergrund tritt, hängt ab von der Umlagerungsgeschwindigkeit der entstehenden Hydrazoverbindungen einerseits und ihrer Reduktionsgeschwindigkeit anderseits. Da die Umlagerungsgeschwindigkeit der Hydrazoverbindungen von der Säurekonzentration stark beeinflußt wird, so ist auch diese bestimmend für die Art und Menge der Reduktionsendprodukte. Erfahrungsgemäß lassen sich o- bezw. p-Amino- und o- bezw. p-Oxyazoverbindungen leichter und vollkommener in ihre Komponenten spalten als die übrigen Azoverbindungen. Da sich dieser Unterschied besonders stark bei der Reduktion in alkalischer Lösung bemerkbar macht, so sollen dort die für das exzeptionelle Verhalten der o- bezw. p-Amino- und o- bezw. p-Oxyazoverbindungen etwa in Betracht kommenden Gründe zur Sprache gebracht werden.

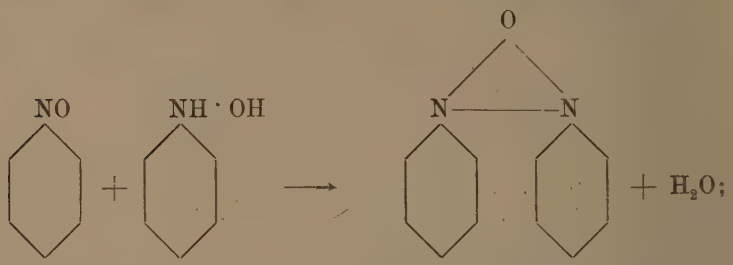
a) Darstellung von Hydrazoverbindungen bezw. von deren Umlagerungsprodukten.

Bei der Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen an Platinelektroden hatte Häußermann[1]) in alkoholisch-schwefelsaurer und Löb[2]) später in alkoholisch-salzsaurer Lösung Benzidin und Diphenylinabkömmlinge in mäßiger Menge erhalten. Auf Grund dieser Beobachtungen versuchte Löb durch Variation der Versuchsbedingungen ein Darstellungsverfahren für Benzidinderivate auszuarbeiten. In ameisensaurer, essigsaurer und oxalsaurer Lösung erhielt Löb aus Nitrobenzol zwar beträchtliche Mengen von Benzidin, jedoch gestaltete sich das Verfahren wegen der anzuwendenden hoch konzentrierten Säuren und infolge des Auftretens gefärbter Produkte unvorteilhaft. In alkoholisch-schwefelsaurer Lösung konnte er die Ausbeute an Benzidin nur auf 58 bis 59 % steigern. Er stellte ferner fest, daß Erhöhung der

[1]) Häußermann, Chem. Ztg. 1893, 129, 209.

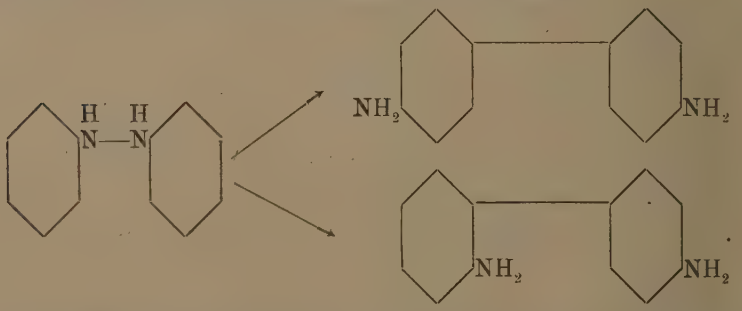
[2]) Löb, Ber. Ber. **29**, 1894 [1896]; **33**, 2329 [1900]; Z. f. Elektrochem. **7**, 117—119; 300—304; 320—328; 333—338; 597—603 [1900/01]; Z. f. phys. Chem. **34**, 641—668 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 472 [1901]; **8**, 581 [1902].

Schwefelsäurekonzentration nur bis zu einem gewissen Maximum für die Ausbeute an Benzidin günstig ist. Wird dieses überschritten, so rückt die Bildung von p-Aminophenol und p-Phenetidin in den Vordergrund. Eine rationelle Ueberführung von Nitrobenzol in Benzidin durch Reduktion in saurer Lösung ist also nicht durchführbar. Die Bildung von Benzidin ist an diejenige von Azoxybenzol geknüpft:



die aber in saurer Lösung zu langsam verläuft, um nicht einen großen Teil von β-Phenylhydroxylamin teils der Umwandlung in Aminophenol, teils der Weiterreduktion zu Anilin zu überliefern. Deshalb versuchte Löb auf Umwegen zum Ziele zu gelangen. Er stellte erst durch Reduktion in alkalischer Lösung Azo- bezw. Azoxybenzol her und reduzierte diese Verbindungen in saurer Lösung zum Benzidin weiter. Auf die Darstellung des Azo- bezw. Azoxybenzols wird im Kapitel IV näher eingegangen werden.

Zunächst stellte Löb die günstigsten Bedingungen für die Ueberführung von Azobenzol in Benzidin fest. Die Umlagerung des Hydrazobenzols durch Säuren führt zu Benzidin und Diphenylin:



Da Löb fand, daß die Bildung von Diphenylin bei 20 bis 30° nur in geringem Betrage stattfindet, so nahm er die Reduktion des Azobenzols bei dieser Temperatur vor. Die Reduktion findet zweckmäßig

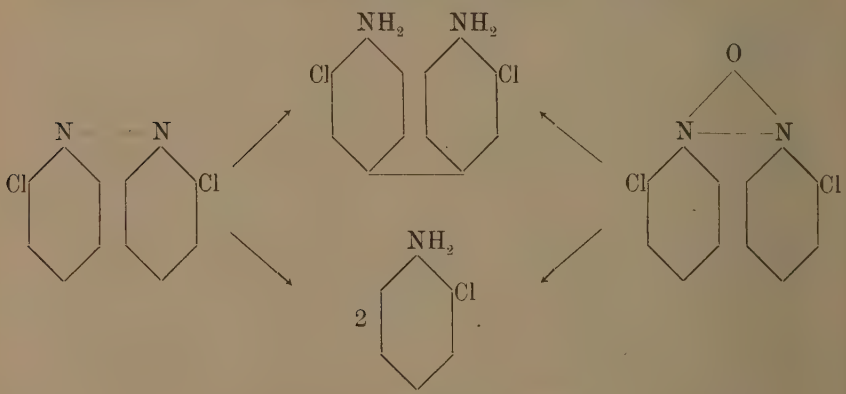
in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung ($20\,H_2SO_4$ auf $150\,C_2H_5 \cdot OH$) statt. Da das sich bildende Benzidinsulfat die Nickeldrahtnetzelektroden einhüllte und so dem Stromdurchgang Widerstand bereitete, wurden Quecksilberkathoden angewandt, die durch einen guten Rührer leicht blank zu halten waren. Unter den eben angegebenen Bedingungen gelang es Löb, 80 % der Theorie an Benzidin zu erhalten. Wie Löb angibt, kann man auch die Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung zum Azobenzol und dessen Weiterreduktion zum Benzidin in saurer Lösung in ein und demselben Apparat vornehmen. Im D.R.P. Nr. 116871 (1899 [1]) ist dieses Verfahren den Chemischen Fabriken vorm. Weiler, Ter Meer, Uerdingen a. Rh. geschützt. Nach dem Patent wird die Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung nur bis zur Azostufe durchgeführt, dann die Kathodenflüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert und noch so lange Strom eingeleitet, bis alles Azobenzol in Benzidin übergeführt ist. Das Verfahren hat den Nachteil, daß ein und dasselbe Diaphragma sowohl in alkalischer als auch in saurer Lösung benutzt wird. Hierdurch wird nicht nur die Leitfähigkeit der Diaphragmen sehr herabgesetzt, sondern auch ihre Haltbarkeit stark beeinträchtigt.

Später wählte Löb als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Benzidin Azoxybenzol. Nach Haber [2]) geht Azoxybenzol bei der Reduktion in saurer Lösung in Hydrazobenzol und dieses in Benzidin über. Allerdings ist Azoxybenzol an unangreifbaren Elektroden ein schlechter Depolarisator. Aus den schon bei der Reduktion von Azobenzol angeführten Gründen fanden Quecksilberkathoden Verwendung. In alkoholisch-schwefelsaurer [$20\,H_2SO_4$ auf $150\,C_2H_5 \cdot OH$] Lösung erhielt Löb eine Ausbeute von 80 bis 82 % an Benzidin. Später reduzierte er Azoxybenzol in 25,75 %iger Salzsäure in Gegenwart einer geringen Menge von Zinnchlorür — also entsprechend dem D.R.P. 116942 — an Nickelkathoden. Das Verfahren erfordert höhere Temperatur (80 °) und liefert Ausbeuten von 70 % der Theorie an Benzidin. Das Boehringersche Verfahren hat Löb übrigens auch auf Azobenzol angewandt und unter den für Azoxybenzol angegebenen Bedingungen eine Ausbeute von 72 bis 74 % an Benzidin erhalten. Löb hat sich das Verfahren zur Umwandlung von Azoxybenzol in Benzidin durch das D.R.P. Nr. 116467 [3]) (1900) schützen lassen. Nitrobenzol wird erst

[1]) Z. f. Elektrochem. 7, 692 [1901]; J. d. Elektrochem. 7, 481 [1901].
[2]) Vergl. diese Monographie S. 69.
[3]) J. d. Elektrochem. 7, 481 [1901].

in alkalischer Suspension an Elektroden von Eisen, Nickel oder Quecksilber bei 80 bis 100° zu Azoxybenzol reduziert (D.K. = 10 A./qdcm). Dann säuert man mit Schwefelsäure an und reduziert bei 20° zum Benzidinsulfat weiter. Genau wie Benzidin- läßt sich Tolidinsulfat herstellen. Im D.R.P. 122046 (1900[1]) ersetzt Löb die Schwefelsäure des eben beschriebenen Patents durch Salzsäure und fügt dem Katholyten noch Zinnchlorür zu. Man kann dann (bei 45 bis 50°) die Reduktion des Azoxybenzols zu Benzidinchlorhydrat mit viel höheren Stromdichten bewirken. Für D.R.P. 116467 und 122046 gilt betreffs der Diaphragmen das S. 125 Gesagte.

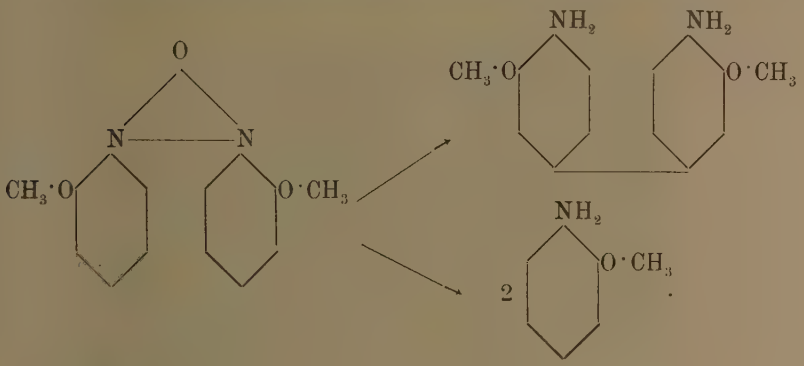
Im folgenden seien noch einige Arbeiten erwähnt, in denen bei der elektrochemischen Reduktion von Azoxy- bezw. Azoverbindungen die Bildung von Hydrazo- bezw. Benzidinverbindungen beobachtet wurde. Brand[2]) erhielt bei der Reduktion von o-Dichlorazobenzol in salzsaurer Lösung nach dem Verfahren von Boehringer als Hauptprodukt o-Dichlorbenzidin neben wenig o-Chloranilin:



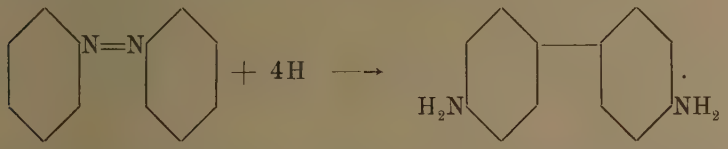
Bei der Reduktion des o-Dichlorazoxybenzols erhielt er in salzsaurer Lösung unter Zusatz von $SnCl_2$ bei 60° gleiche Teile o-Chloranilin und o-Dichlorbenzidin, während in schwefelsaurer Lösung an einer Kupferkathode unter Zusatz von Kupferpulver bei 30° in der Hauptsache o-Chloranilin neben wenig o-Dichlorbenzidin entstand. Dem o-Dichlorazoxybenzol ganz analog verhält sich nach Brand o-Azoxyanisol:

---

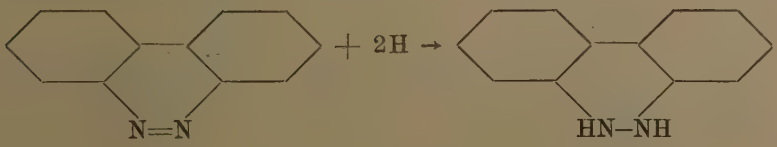
[1]) J. d. Elektrochem. **8**, 585 [1902].
[2]) Brand, Journ. f. pr. Chem. **67**, 146 [1903].



Dem Verfahren der Firma Boehringer u. Söhne nahe verwandt ist das der Farbenfabriken vorm. Meister, Lucius & Brüning[1]), nach dem Titansalze als Wasserstoffüberträger verwandt werden. Unter den im D.R.P. 168273 angegebenen Bedingungen soll es gelingen, Azobenzol in Benzidin zu verwandeln:



Zum Schluß sei noch bemerkt, daß Phenazon, welches bei der kathodischen Reduktion in alkalischer Lösung nicht verändert wird, nach den Angaben von Wohlfahrt[2]) in saurer Lösung bei Gegenwart von wenig Zinnchlorür glatt in Hydrophenazon übergeht:



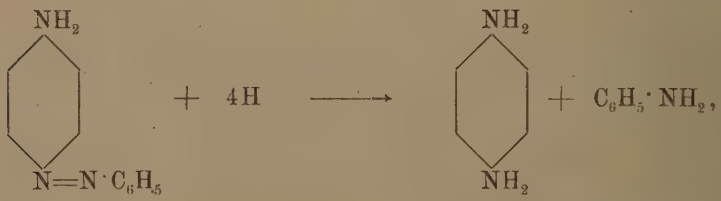
Phenazon — Hydrophenazon.

[1]) Z. f. Elektrochem. **12**, 689 [1906]. Siehe diese Monographie S. 89.

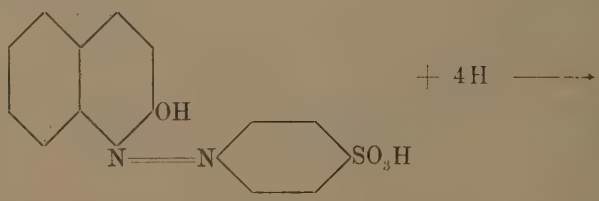
[2]) Wohlfahrt, Journ. f. pr. Chem. **65**, 295—299 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 591 [1904].

b) Darstellung von Aminoverbindungen durch Reduktion von Azoxy- und Azoverbindungen.

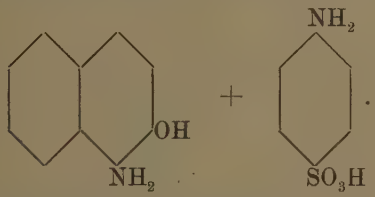
Wie schon früher erwähnt wurde, gehen namentlich diejenigen Azoverbindungen, die in o- bezw. p-Stellung zur Azogruppe eine Amino- oder Hydroxylgruppe enthalten — also alle Azofarbstoffe — bei der Reduktion glatt in die entsprechenden Amine und Diamine bezw. Aminophenole über. Diese Eigenschaft der Azofarbstoffe ist in der Technik schon lange verwertet worden, um zu Diaminen und Aminophenolen zu gelangen, die auf anderem Wege nicht oder nur schwer zugänglich sind. Auch auf elektrochemischem Wege gelingt die Reduktion von Azofarbstoffen leicht, wenn man nach dem D.R.P. 121835 (1900)[1]) der Firma Boehringer u. Söhne verfährt. Das in diesem Patent beschriebene Verfahren lehnt sich an das durch das D.R.P. 116942 geschützte an. Man reduziert also entweder an Zinnkathoden oder aber an unangreifbaren Elektroden in Gegenwart von Zinnchlorür in salzsaurer Lösung. Vor der rein chemischen Reduktion hat dieses Verfahren den großen Vorzug, metallsalzfreie Lösungen der Reduktionsprodukte zu liefern, wodurch deren Ausbringen bedeutend vereinfacht wird. Als Beispiel führt das Patent die Reduktion von p-Aminoazobenzol zu p-Phenylendiamin und Anilin an:



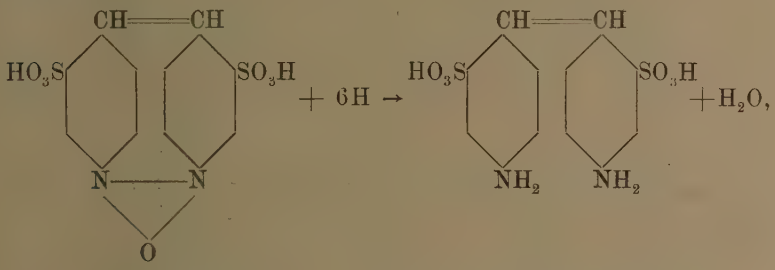
und ferner die Spaltung von Orange II in α-Amino-β-Naphtol und Sulfanilsäure:



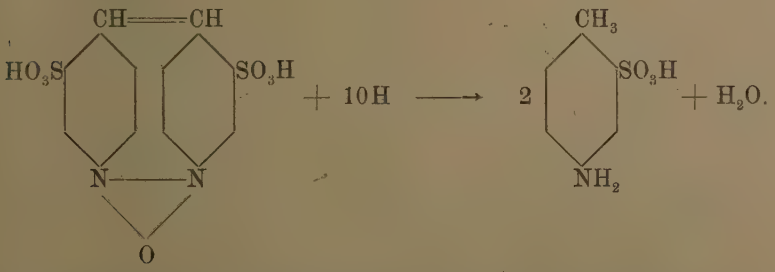
[1]) Z. f. Elektrochem. 8, 216 [1902]; J. d. Elektrochem. 8, 588 [1902].



Ein höchst auffallendes Verhalten bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren zeigt nach den Angaben von Elbs und Kremann[1]) der hauptsächlich aus p-azoxystilbendisulfosaurem Natrium bestehende Farbstoff „Sonnengelb". Während bei niederer Stromdichte der Reduktionsverlauf in der Hauptsache der Gleichung entspricht:



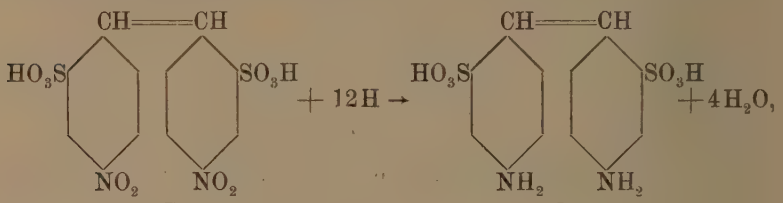
sich also p-Diaminostilben-o-disulfosäure bildet, entsteht mit zunehmender Stromdichte daneben in wachsender Menge p-Toluidin-o-sulfosäure:



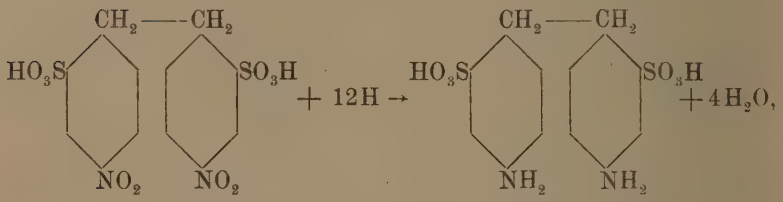
Da unter den gleichen Bedingungen weder die p-Dinitrostilben-o-disulfosäure (I) noch die p-Dinitrodibenzyl-o-disulfosäure (II) eine Spaltung der —CH=CH— bezw. —CH_2—CH_2—Gruppe erleiden, sondern zur

[1]) Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 762 [1905].

p-Diaminostilben-o-disulfosäure (Ia) bezw. p-Diaminodibenzyl-o-disulfosäure (IIa) reduziert werden:



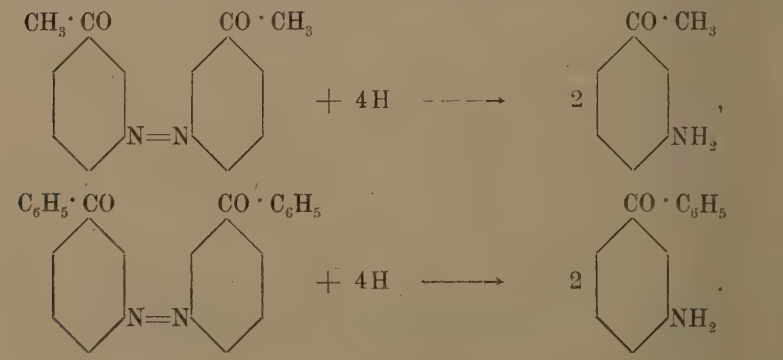
(I) (Ia)



(II) (IIa)

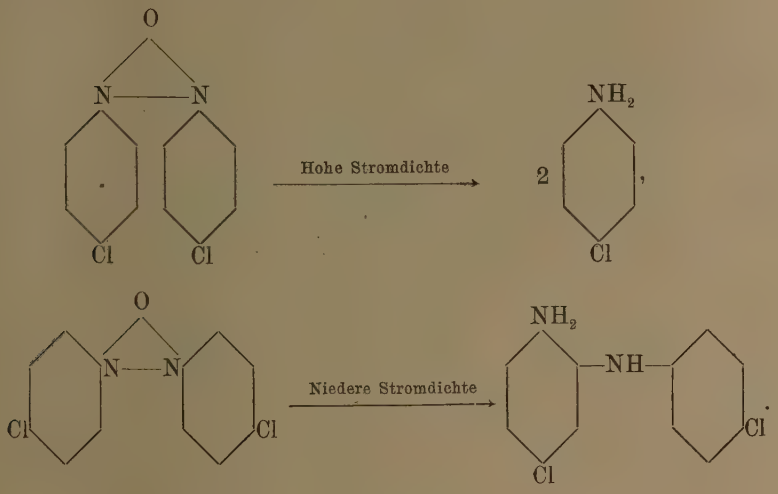
so kommen Elbs und Kremann zu dem Schluß, daß die leichte Spaltbarkeit der —CH=CH—Gruppe im Sonnengelb durch die Labilität des in diesem enthaltenen 12gliedrigen Ringes bedingt ist.

Wie Elbs und Wogrinz[1]) fanden, werden m-Azoacetophenon und m-Azobenzophenon bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren nur sehr langsam und unvollkommen in m-Aminoacetophenon bezw. m-Aminobenzophenon gespalten:



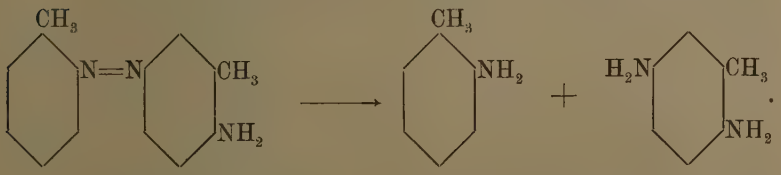
[1]) Elbs und Wogrinz, Z. f. Elektrochem. **9**, 430/431 [1903]; J. d. Elektrochemie **10**, 753—758 [1905].

Dagegen liefert unter den gleichen Bedingungen p-Dichlorazoxybenzol bei hoher Stromdichte nach den Angaben von Weinerth[1]) in fast quantitativer Ausbeute p-Chloranilin. Bei niederer Stromdichte entsteht nebenher infolge Umlagerung des zwischendurch gebildeten p-Dichlorhydrazobenzols 2-Amino—5,4′-dichlordiphenylamin:



Nach den Angaben von Schneider[2]) werden folgende Azoverbindungen bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren gespalten:

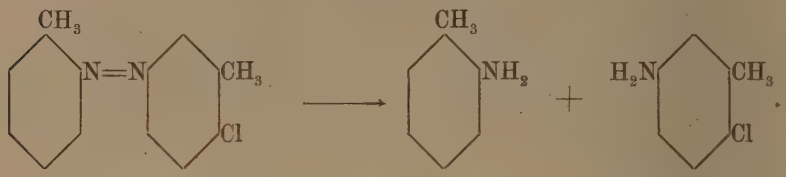
1. 4-Amino-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und p-Toluylendiamin:



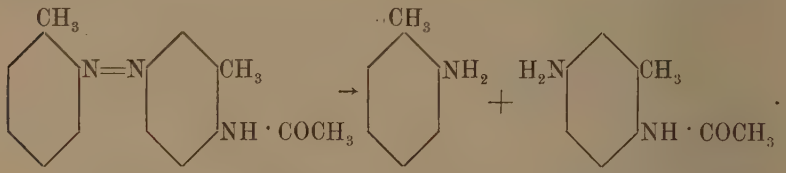
2. 4-Chlor-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und 2-Chlor-5-aminotoluol:

---

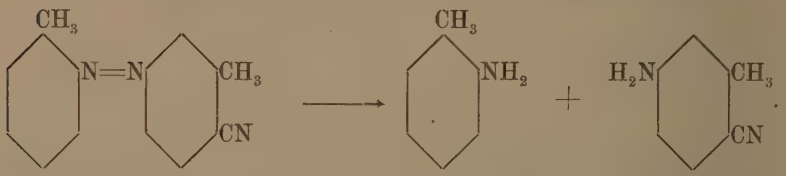
[1]) Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.
[2]) Schneider, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.



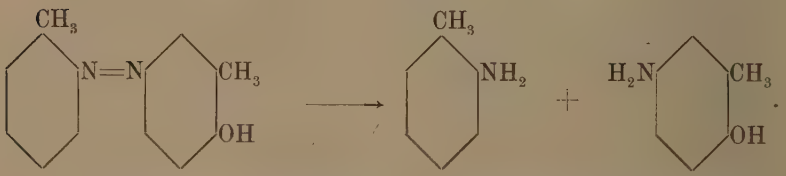
3. 4-Acetamino-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und Acet-p-toluylendiamin:



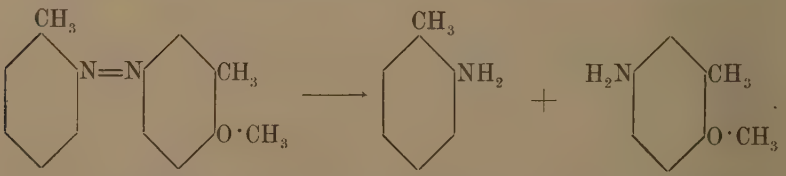
4. 4-Cyan-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und 2-Cyan-5-aminotoluol:



5. 4-Oxy-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und 2-Oxy-5-aminotoluol:



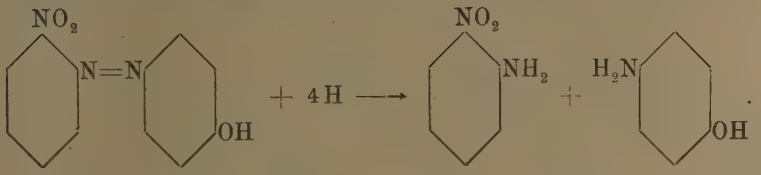
6. 4-Methoxy-3,2′-azotoluol in o-Toluidin und 2-Methoxy-5-aminotoluol:



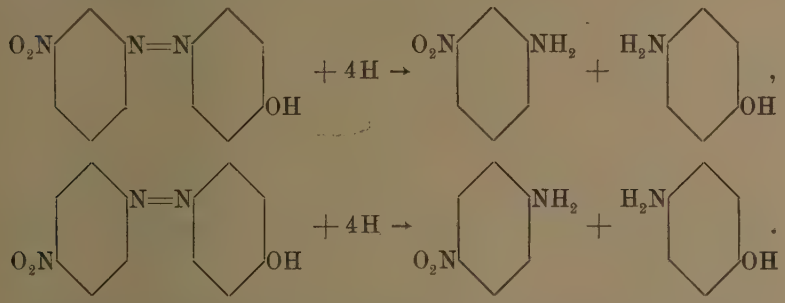
Die Reduktion von Nitroazoverbindungen [1]) ist insofern bemerkenswert, als dabei nach Elbs und Keiper [2]) bezw. Elbs und Hessel-

[1]) Es handelt sich im folgenden stets um Nitroazofarbstoffe, d. h. also um solche Azoverbindungen, die in o- oder p-Stellung zur Azogruppe eine OH- oder

mann[1]) die Azogruppe leichter angegriffen wird als die Nitrogruppe, und in beträchtlicher Menge Nitraniline erhalten werden. So liefert o-Nitrobenzolazophenol bei der Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Nickelkathode p-Aminophenol und o-Nitranilin:



Nebenher entsteht natürlich auch infolge von Reduktion des o-Nitranilins o-Phenylendiamin. Analog dem o-Nitroazophenol verhalten sich m-Nitroazophenol und p-Nitroazophenol (Nitroaminoazoverbindungen siehe weiter unten):



In ähnlicher Weise wirken chemische Reduktionsmittel auf Nitroazoverbindungen ein. Nach den Angaben von Staedel und Bauer[2]) liefert m-Nitrobenzolazodimethylanilin bei der Reduktion mit Schwefelammonium m-Nitranilin und Dimethyl-p-Phenylendiamin. Rassow und Rülke[3]) erhielten aus p-Dinitroazobenzol bei der Reduktion mit Schwefelammonium p-Dinitrohydrazobenzol. Daß auch die Azoxygruppe gelegentlich leichter als die Nitrogruppe angegriffen wird, zeigt eine Beobachtung von Werner und Stiasny[4]), nach der

NH_2-[$N(CH_3)_2$-]Gruppe besitzen. Derartige Azoverbindungen lassen sich nach dem auf S. 123 Gesagten leicht durch Reduktion spalten.

[2]) Elbs und Keiper, J. pr. Chem. **67**, 580—584 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 764 [1905]. Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

[1]) Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

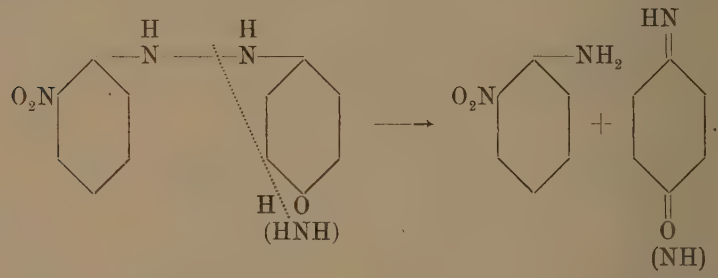
[2]) Staedel und Bauer, Ber. Ber. **19**, 1954 [1886].

[3]) Rassow und Rülke, Journ. f. pr. Chem. (2) **65**, 105 [1902].

[4]) Werner und Stiasny, Ber. Ber. **32**, 3274 [1899].

m-Dinitroazoxybenzol durch Schwefelammonium in m-Dinitrohydrazobenzol übergeführt wird.

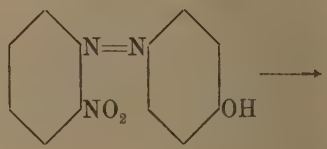
Was die Resultate der Arbeit von Elbs und Keiper (übrigens auch die Angaben von Staedel und Bauer) so auffallend erscheinen läßt, ist die Tatsache, daß eine selbst stark reduzierend wirkende Gruppe wie die —HN—NH—Gruppe, die doch bei der Reduktion von Azoverbindungen zwischendurch gebildet wird, der Reduktion rascher anheimfällt als die Nitrogruppe. Möglicherweise ist dies so zu erklären, daß die Nitrohydrazophenole (Nitrohydrazoamine) Nitranilin unter Bildung von p-Chinonmonimid (Chinondimid) im Sinne des Schemas abspalten:

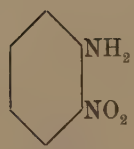


Es würde sich also um eine rein chemische Spaltung der Nitrohydrazophenole (Nitrohydrazoamine) handeln. p-Chinonmonimid (Chinondimid) würde allerdings leichter der Reduktion anheimfallen als die Nitraniline. Wir werden später noch einmal näher auf diese Verhältnisse zurückkommen.

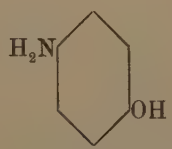
Zum Schluß sei eine Zusammenstellung der auf elektrochemischem Wege in saurer Lösung reduzierten Azoverbindungen gegeben:

1. o-Nitrobenzol-azo-phenol.

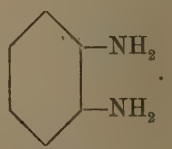




o-Nitranilin und



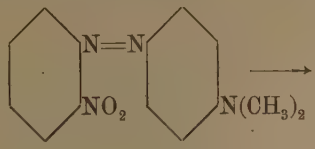
p-Aminophenol neben

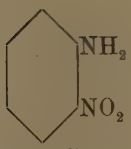


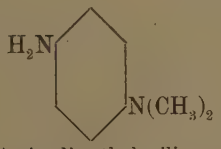
o-Phenylendiamin.

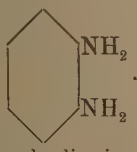
Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

2. o-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.



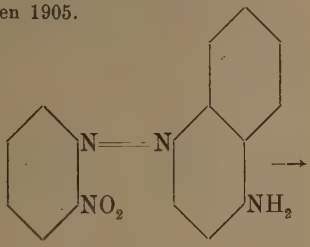


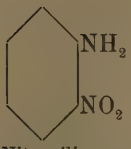


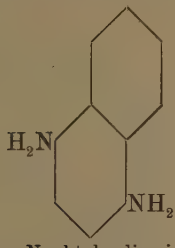


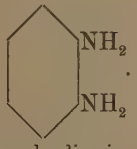
o-Nitranilin und p-Aminodimethylanilin neben o-Phenylendiamin.
Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

3. o-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin.



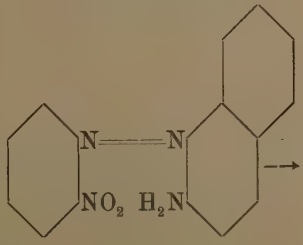


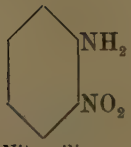


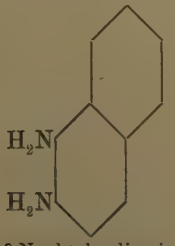


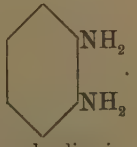
o-Nitranilin und $\alpha_1\alpha_2$-Naphtylendiamin neben o-Phenylendiamin.
Hesselmann, siehe Nr. 2.

4. o-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.



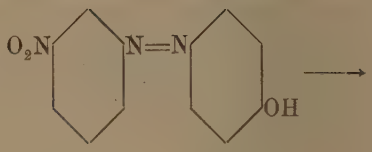


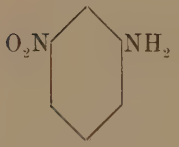


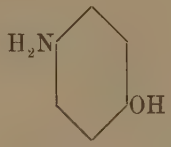


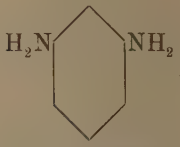
o-Nitranilin und α-β-Naphtylendiamin neben o-Phenylendiamin.

5. m-Nitrobenzol-azo-phenol.





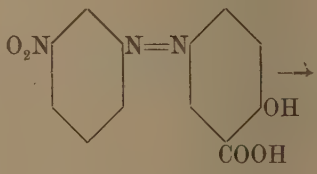


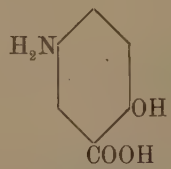


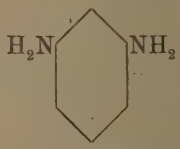
m-Nitranilin und p-Aminophenol neben m-Phenylendiamin.

Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

6. m-Nitrobenzol-azo-salicylsäure.



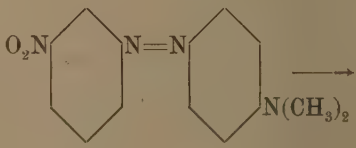


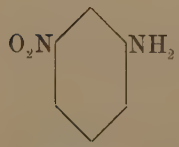


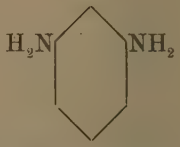
m-Nitranilin und Aminosalicylsäure neben m-Phenylendiamin.

Keiper, siehe Nr. 5.

7. m-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.



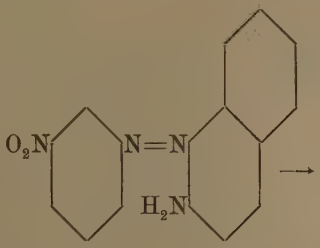


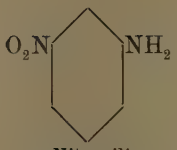


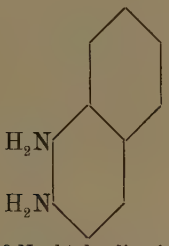
m-Nitranilin und p-Aminodimethylanilin neben m-Phenylendiamin.

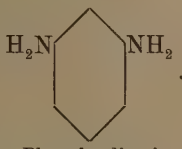
Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

8. m-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.



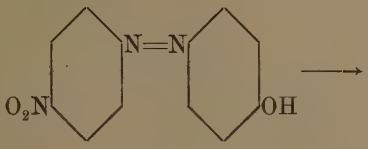


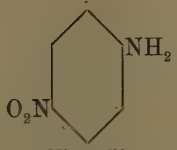


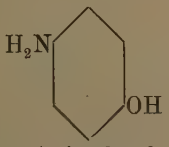


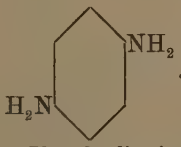
m-Nitranilin und α-β-Naphtylendiamin neben m-Phenylendiamin.
Hesselmann, siehe Nr. 7.

9. p-Nitrobenzol-azo-phenol.



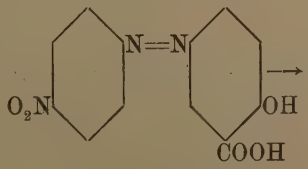


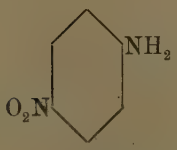


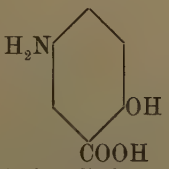


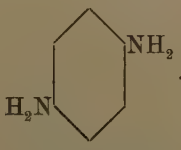
p-Nitranilin und p-Aminophenol neben p-Phenylendiamin.
Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

10. p-Nitrobenzol-azo-salicylsäure.



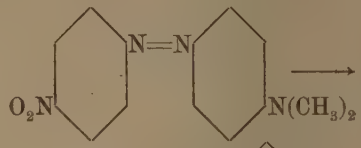


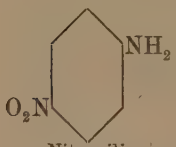


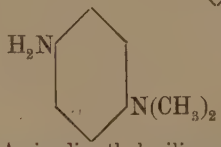


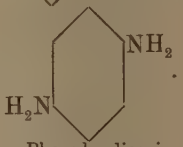
p-Nitranilin und Aminosalicylsäure neben p-Phenylendiamin.
Keiper, siehe Nr. 9.

11. p-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.



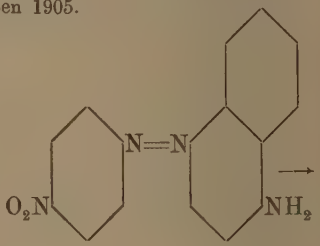


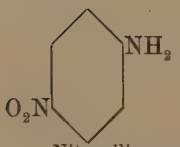


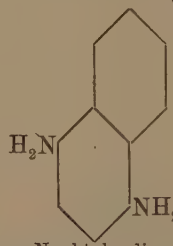


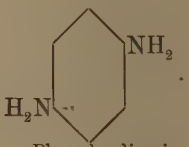
p-Nitranilin und p-Aminodimethylanilin neben p-Phenylendiamin. Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

12. p-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin.



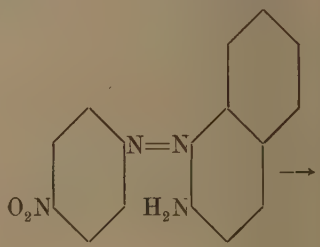


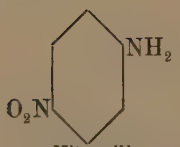


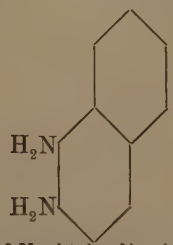


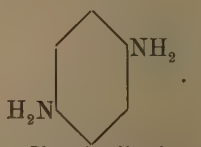
p-Nitranilin und α_1-α_2-Naphtylendiamin neben p-Phenylendiamin. Hesselmann, siehe Nr. 11.

13. p-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.









p-Nitranilin und α-β-Naphtylendiamin neben p-Phenylendiamin. Hesselmann, siehe Nr. 11.

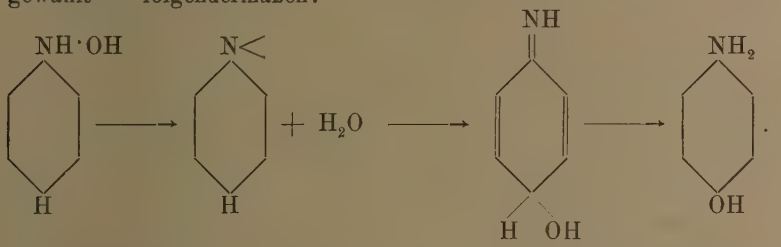
Kapitel III.

Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in stark saurer Lösung.

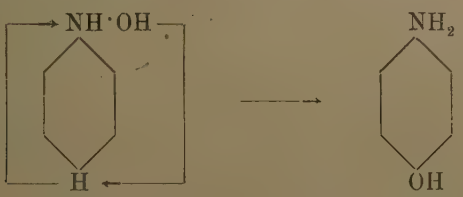
1. Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure.

a) Normaler Reduktionsverlauf. Bildung von p-Aminooxyverbindungen.

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen in konzentrierter Schwefelsäure erhält man an Platinkathoden bei mäßiger Wärme nach den Untersuchungen Gattermanns[1]) p-Aminophenole. Die p-Aminophenole entstehen durch Umlagerung der zwischendurch bei der Reduktion gebildeten β-Arylhydroxylamine unter dem Einfluß der konzentrierten Säure. Nach Bamberger[2]) vollzieht sich die Umwandlung — als Beispiel sei die Umlagerung von β-Phenylhydroxylamin in p-Aminophenol gewählt — folgendermaßen:



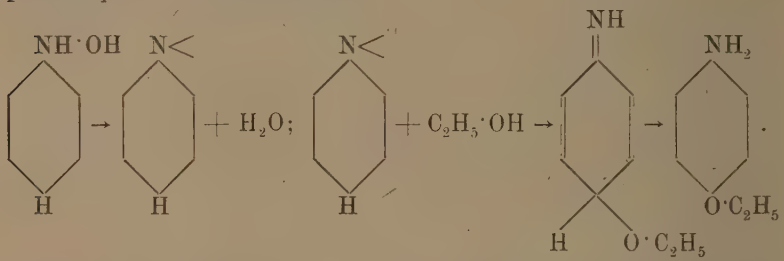
β-Phenylhydroxylamin geht also zunächst unter Wasserverlust in Phenylstickstoff über, der unter Bildung von p-Iminochinol Wasser addiert. p-Iminochinol aber lagert sich unter dem Einfluß von Schwefelsäure in p-Aminophenol um. Daß die p-Aminophenol-Bildung nicht einfach auf einem Platzwechsel der Hydroxylgruppe mit dem p-ständigen Wasserstoffatom beruht, also im Sinne der Gleichung



[1]) Gattermann, Chem. Ztg. **17**, 210; Ber. Ber. **26**, 1844 [1893]; **29**, 3034, 3040 [1896].

[2]) Bamberger, Ber. Ber. **27**, 1349, 1552 [1894]; **28**, 246 [1895]; **33**, 3600, 3643 [1900]; **34**, 61 [1901]; **35**, 3886 [1902]; **40**, 1893 [1907]. Siehe auch Wohl, Ber. Ber. **27**, 1434 [1894].

erfolgt, geht unter anderem daraus hervor, daß β-Phenylhydroxylamin bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Alkohol in p-Phenetidin übergeht. Da die Verätherung von Phenolen mit Hilfe von Alkoholen und konzentrierter Schwefelsäure nur langsam und unvollkommen verläuft, so kann p-Phenetidin nicht über p-Aminophenol entstanden sein. Seine Bildung muß vielmehr auf einem ähnlichen Vorgang wie die des p-Aminophenols selbst beruhen:



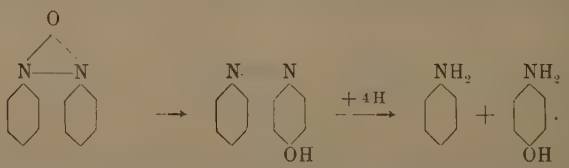
Auch hier entsteht als erste Umwandlungsstufe des β-Phenylhydroxylamins Phenylstickstoff. Dieser addiert jetzt nicht Wasser sondern Alkohol, und der hierbei gebildete p-Iminochinoläthyläther lagert sich unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure in p-Phenetidin um.

Aus dem Haberschen Schema erfolgt ohne weiteres, daß große Umlagerungs- und kleine Reduktionsgeschwindigkeit des β-Phenylhydroxylamins die Ausbeute an p-Aminophenol begünstigen. Deshalb reduziert Gattermann Nitrobenzol einerseits bei mäßiger Wärme in konzentrierter Schwefelsäure und anderseits an Platinkathoden mit niedriger Stromdichte. Nach Gattermanns Angaben soll unter diesen Bedingungen aus Nitrobenzol Anilin nur spurenweise erhalten werden. Elbs[1]) erhielt bei Wiederholung des Gattermannschen

---

[1]) Elbs, Z. f. Elektrochem. **2**, 472 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 305/306 [1897].

Da Elbs bei der Darstellung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol neben wenig Azoxybenzol auch immer größere Mengen von Anilin erhielt, so vermutete er, daß p-Aminophenol über Azoxybenzol bezw. p-Oxyazobenzol entstanden wäre:



Die Vermutung wurde durch das Experiment nicht bestätigt, denn als er Azoxy-

Versuches stets etwa gleiche Mengen von Anilin und p-Aminophenol neben etwas Azoxybenzol. Bei Verwendung von Blei- an Stelle von Platinelektroden sank die Ausbeute an p-Aminophenol zu Gunsten der an Anilin ganz beträchtlich, ein Beweis dafür, wie wichtig für einen günstigen Verlauf der Reduktion eine geringe Reduktionsgeschwindigkeit ist [1]).

p-Aminophenol und seine Homologen bezw. Substitutionsprodukte haben als Farbstoffzwischenprodukte technischen Wert. Deshalb ließen sich die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. die Gattermannsche Reaktion für eine Reihe von Nitroverbindungen patentrechtlich schützen. Die bereits erloschenen Patente erstreckten sich auf folgende Körperklassen:

D.R.P. 75260 [1893]: Nitrokohlenwasserstoffe, J. d. Elektrochem. **1**, 244/45 [1895],
„ 77806 [1893]: Nitrobenzolkarbonsäuren, — — ,
„ 78829 [1893]: Nitroamine, — — ,
„ 79865 [1894]: Nitrobenzolkarbonsäureester, J. d. Elektrochem. **2**, 250 [1896],
„ 80978 [1894]: Chinolinderivate, — — ,
„ 81621 [1893]: Nitrobenzolsulfosäuren und Nitronaphtalinsulfosäure, J. d. Elektrochem. **2**, 250 [1896],
„ 81625 [1894]: Nitro- und Nitrosodialkylaniline, J. d. Elektrochem. **2**, 250 [1896].
„ 82445 [1894]: Nitrozimmtsäure und ihre Ester.

Am Ende dieses Abschnittes findet sich eine Zusammenstellung der von Gattermann und anderen in konzentrierter Schwefelsäure reduzierten Nitroverbindungen und der dabei gewonnenen Produkte.

Dem Gattermannschen Verfahren haften zweifelsohne einige Unbequemlichkeiten an, die sich namentlich bei der Ausführung im großen Maßstabe unangenehm bemerkbar machen. Die konzentrierte Schwefelsäure bedingt nicht nur einen raschen Zerfall der Tondia-

---

benzol unter den gleichen Bedingungen wie Nitrobenzol reduzierte, erhielt Elbs keinen nennenswerten Betrag an p-Aminophenol.

Auch Gattermann hatte schon in seiner ersten Abhandlung über die Bildung von p-Aminophenol aus Nitrobenzol (Ber. Ber. **26**, 1846 [1893]) die Möglichkeit diskutiert, daß p-Aminophenol nach dem obigen Schema gebildet sein könnte. Da in diesem Falle etwa gleiche Mengen von Anilin und p-Aminophenol hätten entstehen müssen, er aber Anilin nur in Spuren unter den Reduktionsprodukten auffinden konnte, so führte er nach dem Vorbilde von Friedländer (Ber. Ber. **26**, 177 [1893]) die p-Aminophenolbildung auf Umlagerung des zwischendurch gebildeten β-Phenylhydroxylamins zurück. Wie wir S. 164 sehen werden, gelang es Gattermann später, β-Phenylhydroxylamin in Form seines Benzylidenderivats als Zwischenprodukt der Reduktion des Nitrobenzols in konzentriert-schwefelsaurer Lösung nachzuweisen.

[1]) An einer Bleikathode ist die Reduktionsenergie größer als an einer solchen aus Platin. Vergl. S. 111 ff.

phragmen, sondern sie greift auch die Platinelektroden stark an. Obendrein erschwert sie die Aufarbeitung der Kathodenflüssigkeit. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, das Gattermannsche Verfahren zu verbessern.

F. Darmstädter[1]) ersetzt im D.R.P. 150800 (1901) die teuren Platinkathoden durch billigere Kohleelektroden. Nach den Angaben des Patentes werden an Kohle- 80%, an Kupfer- 40% und an Zinnkathoden sogar nur 30% des Nitrobenzols in p-Aminophenol, der Rest des Nitrobenzols in Anilin verwandelt. Diese Beobachtung stimmt mit denen von Elbs und von Chilesotti durchaus überein. Im D.R.P. 154086 (1903) verbessert F. Darmstädter[2]) sein Verfahren dadurch, daß er an Stelle der Lösung des Nitrobenzols in konzentrierter Schwefelsäure eine Suspension des Nitrobenzols in 50%iger Schwefelsäure anwendet. Obgleich in verdünnter Schwefelsäure die Umlagerungsgeschwindigkeit des β-Phenylhydroxylamins geringer als in konzentrierter Säure ist, so werden doch gute Ausbeuten an p-Aminophenol erhalten, und die Bildung von Anilin bleibt auf ein Minimum beschränkt, falls man durch intensives Rühren des Katholyten Sorge trägt, daß in der Nähe der Kathode keine Verarmungserscheinungen an Nitrobenzol eintreten, und man den Strom unterbricht, ehe noch alles Nitrobenzol reduziert worden ist. Durch diese Maßregel wird die Reduktion von β-Phenylhydroxylamin zu Anilin in den Hintergrund gedrängt, da Nitrobenzol als stärkerer Depolarisator zunächst vom Strom angegriffen wird. Das β-Phenylhydroxylamin hat also Zeit sich in p-Aminophenol umzulagern. Der Verfasser dieser Monographie hat das Verfahren nachgeprüft und zieht es dem Gattermannschen vor. Da sich die Kohleelektroden bald vollsaugen und sich mit Harz bedecken, wendet man vorteilhafter Kathoden aus Silber an.

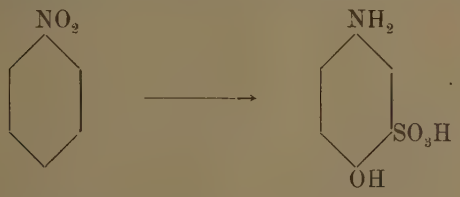
b) Anomaler Reduktionsverlauf.

Nimmt man die Gattermannsche Reduktion bei der Siedetemperatur des Wassers vor, oder ersetzt man die konzentrierte durch rauchende Schwefelsäure, so erhält man aus Nitrobenzol im ersteren Falle nur nebenher, im letzteren aber als Hauptprodukt p-Aminophenolsulfosäure[3]):

[1]) F. Darmstädter, Z. f. Elektrochem. **10**, 198 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 760 [1906].

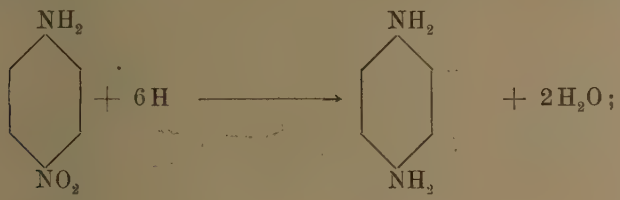
[2]) F. Darmstädter, Z. f. Elektrochem. **11**, 274 [1905]; J. d. Elektrochem. **11**, 760/61 [1906].

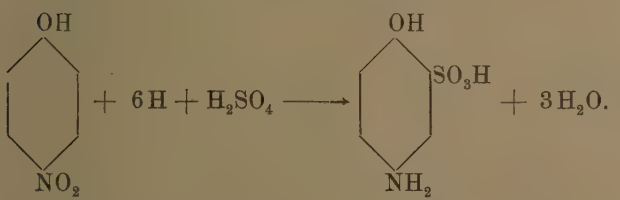
[3]) Noyes und Clement, Ber. Ber. **26**, 990 [1893].



Beim o- und m-Nitrotoluol tritt nach Gattermanns Angaben [1]) schon bei mäßiger Wärme Sulfonierung ein.

Befindet sich in p-Stellung zur Nitrogruppe ein Substituent, so ist die Umlagerung zu p-Aminophenolen nicht möglich. Diese Nitroverbindungen zeigen bei der Gattermannschen Reduktion ein von der allgemeinen Gesetzmäßigkeit abweichendes Verhalten. So liefert p-Nitranilin p-Phenylendiamin und p-Nitrophenol p-Aminophenolsulfosäure [2]):

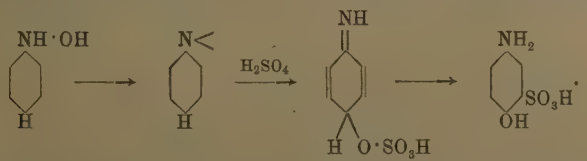




Die Hydroxylierung des Kerns bleibt also in diesen beiden Fällen ganz

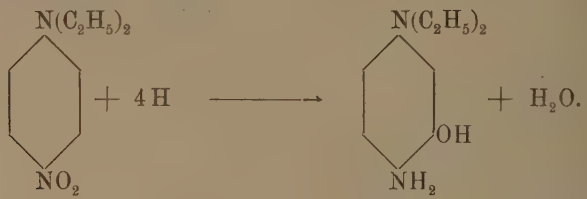
---

[1]) Gattermann, Ber. Ber. **26**, 1847 [1893]; **27**, 1929 [1894]. Nach dem auf Seite 139/140 Gesagten kann man die Bildung der p-Aminophenolsulfosäure bei der Reduktion von Nitrobenzol auch durch folgende Formeln wiedergeben:

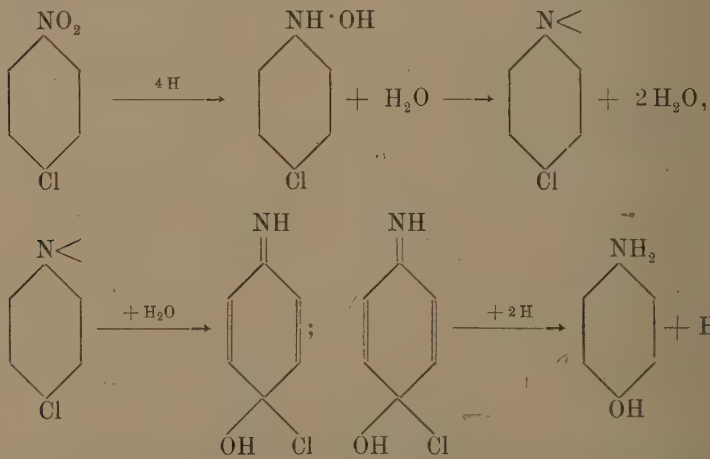


[2]) Noyes und Dorrance, Ber. Ber. **28**, 2349 [1895]; J. d. Elektrochem. **2**, 254 [1896].

aus, während bei der Reduktion von p-Nitrodiäthylanilin[1]) ein o-Aminophenolderivat gebildet wird:



Bei der Reduktion des p-Chlornitrobenzols und der p-Nitrobenzoesäure[2]) wird das Chlor bezw. die Karboxylgruppe durch die Hydroxylgruppe verdrängt unter gleichzeitiger Sulfonierung des entstehenden p-Aminophenols. Diese auffallenden Reaktionen lassen sich unter Berücksichtigung des von Bamberger aufgeklärten Verlaufs der p-Aminophenol-Bildung aus β-Phenylhydroxylamin durch folgende Formeln[3]) wiedergeben:



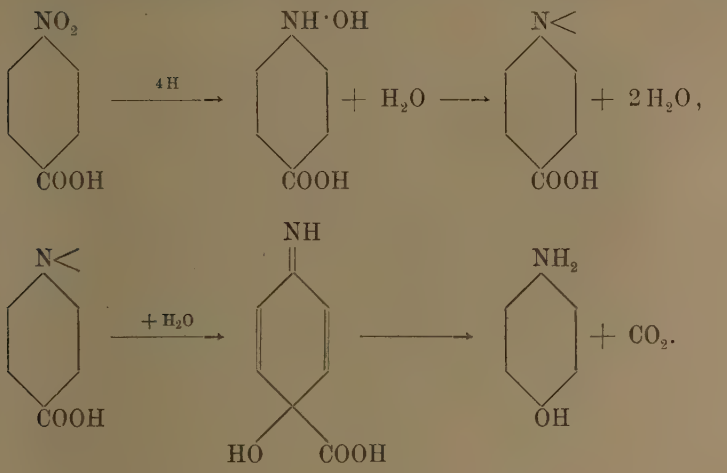
Bei der p-Nitrobenzoesäure vollzieht sich die Reduktion wahrscheinlich folgendermaßen:

---

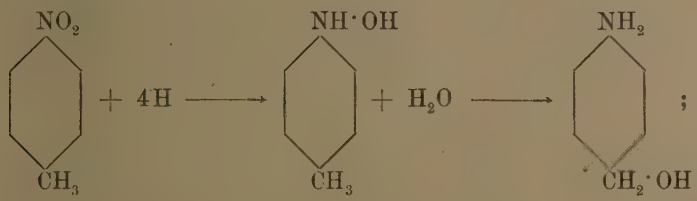
[1]) D.R.P. 81625 [1894]. J. d. Elektrochem. **2**, 250 [1896]. Vergl. auch das Verhalten des p-Nitro-o-toluidins, S. 154.

[2]) Noyes und Dorrance, Ber. Ber. **28**, 2349 [1895]; J. d. Elektrochem. **2**, 254 [1896]. Noyes und Clement, American Chemical Journal **16**, 571. Vergl. hierzu Eug. Bamberger, Ber. Ber. **33**, 3600 [1900].

[3]) Bei den Formeln ist auf den Eintritt der Sulfogruppe in den Benzolkern keine Rücksicht genommen.

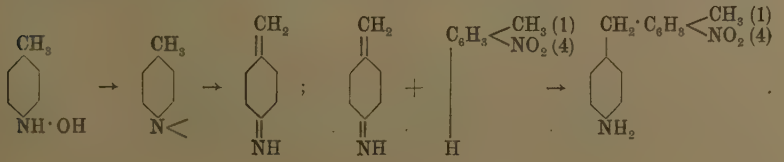


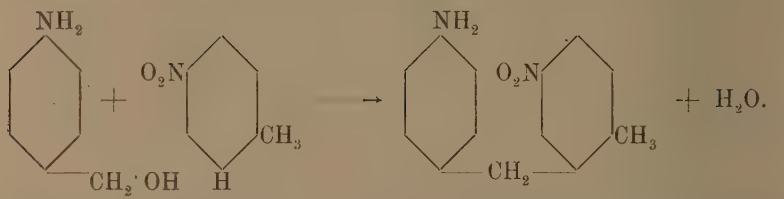
Bei der Reduktion von p-Nitrotoluol erhält man nach Gattermann und Koppert[1]) p-Aminophenyl-m-nitro-o-tolylmethan. Aus dem p-Tolylhydroxylamin entsteht zunächst p-Aminobenzylalkohol — es findet also Hydroxylierung der Seitenkette statt —, der sich mit noch unverändertem p-Nitrotoluol unter dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure zum p-Aminophenyl-m-nitro-o-tolylmethan vereinigt[2]):



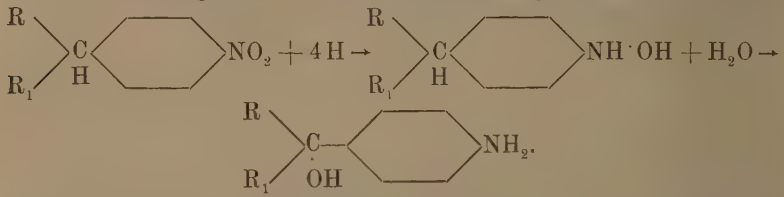
[1]) D.R.P. 75261. Gattermann, Ber. Ber. **26**, 1852 [1893]; **26**, 2810 [1893]; J. d. Elektrochem. **1**, 245 [1895].

[2]) Nach Bamberger (Ber. Ber. **34**, 65 [1901]) vollzieht sich die Reaktion in der Weise, daß sich zwischendurch Benzylenimid bildet, welches p-Nitrotoluol addiert:

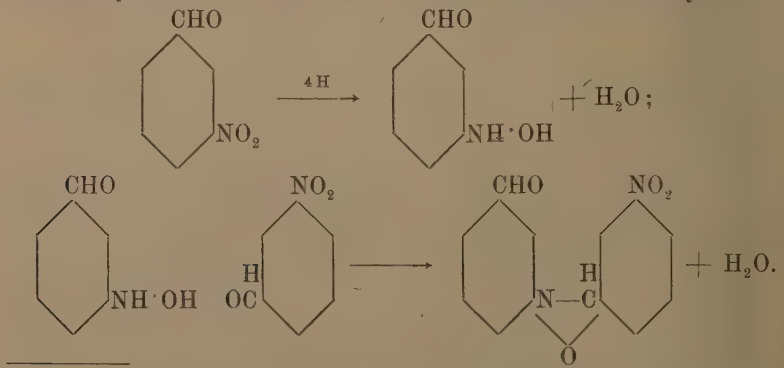




Eine der Umlagerung von p-Tolylhydroxylamin in p-Aminobenzylalkohol ähnliche Reaktion verwendet die Gesellschaft für chemische Industrie in Basel zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen aus Nitroleukobasen mittels Elektrolyse [1]). Reduziert man Triphenylmethanderivate, die in p-Stellung zur Methingruppe eine Nitrogruppe tragen, in 50%iger Essigsäure, so erhält man die entsprechenden Karbinole:



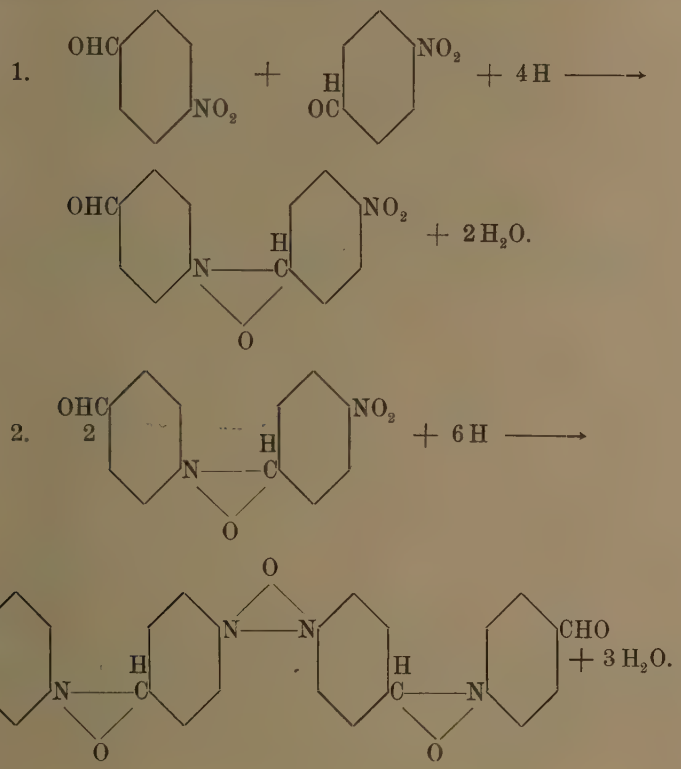
Auffallend ist, daß die Umlagerung hier schon durch eine so schwache Säure wie Essigsäure bewirkt wird, während sonst dazu konzentrierte Schwefelsäure erforderlich ist. — Ein ganz und gar von den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten abweichendes Verhalten zeigen die Nitrobenzaldehyde [2]). Sie geben bei der Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure entweder die Hydroxylaminobenzaldehyde oder aber deren Kondensationsprodukte mit noch nicht reduzierten Nitrobenzaldehyden:



[1]) D.R.P. 84607 [1895] (erloschen). J. d. Elektrochem. **2**, 252 [1896].

[2]) Gattermann, Ber. Ber. **29**, 3037 [1896]; J. d. Elektrochem. **2**, 251 [1896]; **3**, 308 [1897]. D.R.P. 85198 [1895] (erloschen).

Das analoge Ergebnis hat die Reduktion von p-Nitrobenzaldehyd. Wichtig für das Gelingen der Reduktion ist, daß man nicht zu viel Strom einleitet, da andernfalls hochmolekulare Kondensationsprodukte entstehen. So erhielt Alway[1]) aus p-Nitrobenzaldehyd bei längerer Stromdauer den N-p-Formylphenyläther des p-Azoxybenzaldoxims:



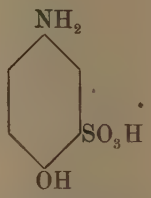
Außer der Hydroxylamin-Aldehydkondensation ist also auch noch Azoxykondensation eingetreten.

Folgende Zusammenstellung enthält die bisher nach der Gattermannschen Methode reduzierten Mononitroverbindungen und die dabei gewonnenen Produkte nach Körperklassen geordnet:

[1]) Alway, Ber. Ber. **36**, 23 [1903]; Z. f. Elektrochem. **10**, 390 [1904]; J. d. Elektrochem. **10**, 765 [1905].

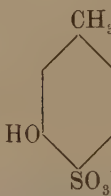
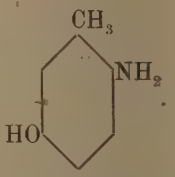
A. Nitrokohlenwasserstoffe.

1. Nitrobenzol.

p-Aminophenol: und p-Aminophenolsulfosäure: 

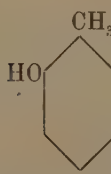
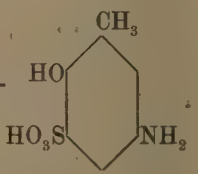
Gattermann und Koppert, Chem. Ztg. **17**, 210; Ber. Ber. **26**, 1847 [1893]. Noyes und Clement, Ber. Ber. **26**, 990 [1893]. F. Darmstädter, D.R.P. 150800 und 154086; s. S. 142.

2. o-Nitrotoluol.

Aminokresolsulfosäure:  und Aminokresol: 

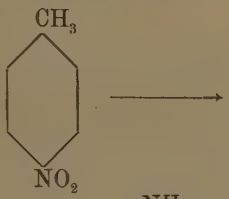
Gattermann und Koppert, Ber. Ber. **26**, 1847 [1893]. Gattermann und Abresch, Ber. Ber. **27**, 1929 [1894]. F. Darmstädter, D.R.P. 150800 und 154086; s. S. 142.

3. m-Nitrotoluol.

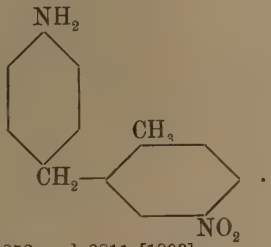
Aminokresol:  und Aminokresolsulfosäure: 

Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1930 [1894].

4. p-Nitrotoluol.

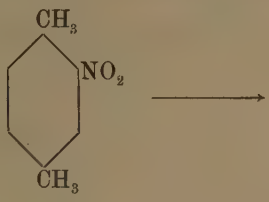


p-Aminophenyl-m-nitro-o-tolylmethan:

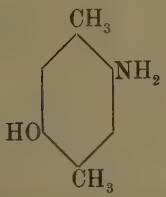


Gattermann und Koppert, Ber. Ber. **26**, 1852 und 2811 [1893].

5. Nitro-p-xylol.

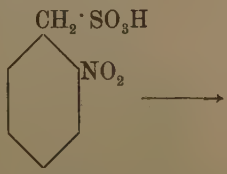


Aminoxylenol:

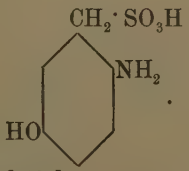


Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1930 [1894].

6. o-Nitrobenzylsulfosäure.

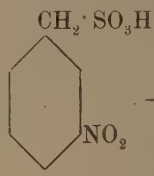


2-Amino-5-oxy-benzylsulfosäure:

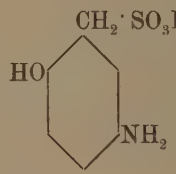


Weiß und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

7. m-Nitrobenzylsulfosäure.

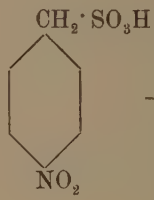


3-Amino-6-oxy-benzylsulfosäure:



Weiß und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

8. p-Nitrobenzylsulfosäure.



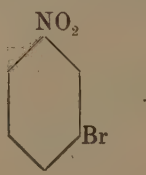
p-Aminobenzylsulfosäure:

neben p-Hydroxylaminobenzylsulfosäure:

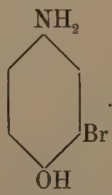
Weiß und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

B. Halogenisierte Nitrokohlenwasserstoffe.

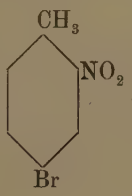
1. m-Bromnitrobenzol.

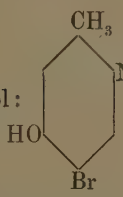


Bromaminophenol:

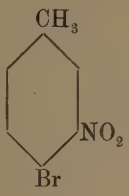


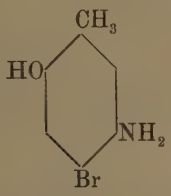
Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1931 [1894].

2. Brom-o-nitrotoluol. 

Bromaminokresol: 

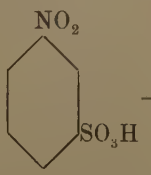
Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1931 [1894].

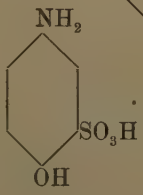
3. Brom-m-nitrotoluol. 

Bromaminokresol: 

Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1931 [1894].

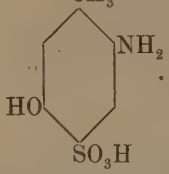
C. Sulfonierte Nitrokohlenwasserstoffe.

1. m-Nitrobenzolsulfosäure. 

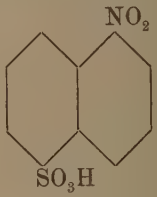
p-Aminophenolsulfosäure: 

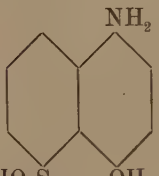
Gattermann und Lockhart, Ber. Ber. **27**, 1938 [1894].

2. o-Nitrotoluol-p-sulfosäure.

Aminokresolsulfosäure: 

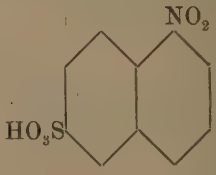
Gattermann und Lockhart, Ber. Ber. **27**, 1938 [1894].

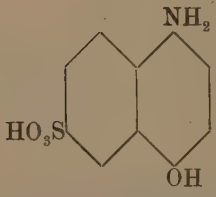
3. α_1-α_3-Nitronaphtalinsulfosäure. 

α_1-α_2-Aminonaphtol-α_3-sulfosäure: 

bezw. Aminonaphtosulton:

Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **26**, 1852 [1893]. Vergl. auch Farbenfabrik vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, D.R.P. 81621 [1893].

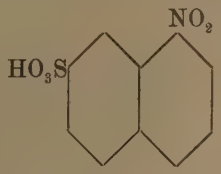
4. α_1-β_3-Nitronaphtalinsulfosäure. 

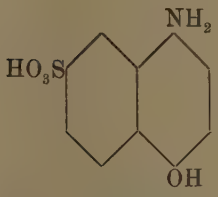


: α_1-α_2-Aminonaphtol-β_3-sulfosäure.

D.R.P. 81621 [1893].

5. α_1-β_4-Nitronaphtalinsulfosäure.

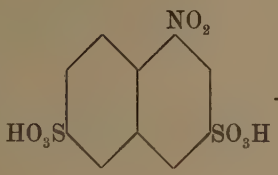


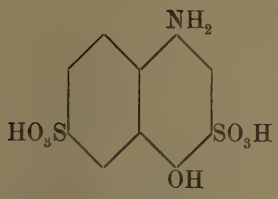


: α_1-α_2-Aminonaphtol-β_4-sulfosäure.

D.R.P. 81621 [1893].

6. α_1-β_2-β_3-Nitronaphtalindisulfosäure.

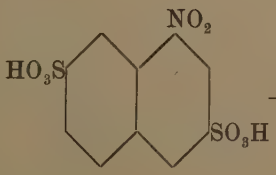


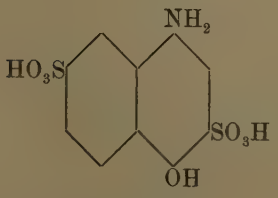


: α_1-α_2-Aminonaphtol-β_2-β_3-disulfosäure.

D.R.P. 81621 [1893].

7. α_1-β_2-β_4-Nitronaphtalindisulfosäure.

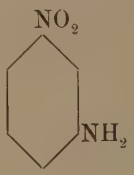


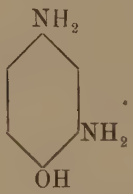


: α_1-α_2-Aminonaphtol-β_2-β_4-disulfosäure.

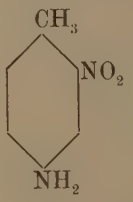
D.R.P. 81621 [1893].

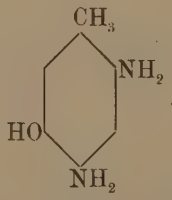
D. Nitroaminoverbindungen.

1. m-Nitranilin. 

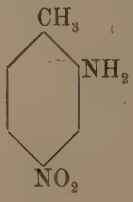
o-p-Diaminophenol: 

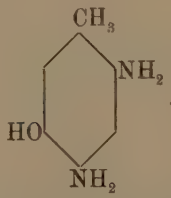
Gattermann und v. Olivekrona, Ber. Ber. **26**, 1849 [1893].

2. o-Nitro-p-toluidin. 

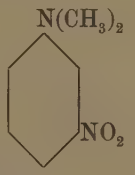
Diaminokresol: 

Gattermann und v. Olivekrona, Ber. Ber. **26**, 1849 [1893].

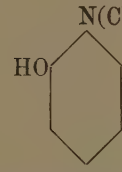
3. p-Nitro-o-toluidin. 

Diaminokresol: 

Gattermann, Ber. Ber. **26**, 1850 [1893].

4. m-Nitrodimethylanilin. 

⟶

Dimethyldiaminophenol: 

.

Gattermann und Abresch, Ber. Ber. **27**, 1932 [1894].

E. Nitrokarbonsäuren und ihre Ester.

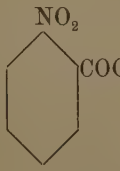
1. o-Nitrobenzoesäure.

⟶

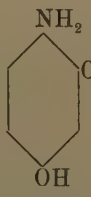
. Oxyanthranilsäure:

.

Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1932 [1894].

2. o-Nitrobenzoesäuremethyl- ester und -äthylester. 

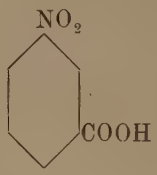
⟶

Oxyanthranilsäuremethylester bezw. -äthylester. 

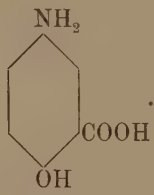
.

Gattermann und Heyder, Ber. Ber. **27**, 1933 [1894].

3. m-Nitrobenzoesäure.

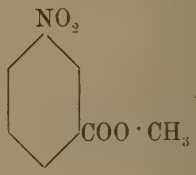


Aminosalizylsäure:

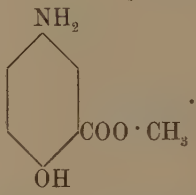


Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **26**, 1850 [1893]. F. Darmstädter, D.R.P. 150800 und 154086; s. S. 142.

4. m-Nitrobenzoesäuremethylester.

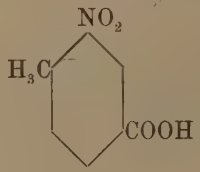


Aminosalizylsäuremethylester:

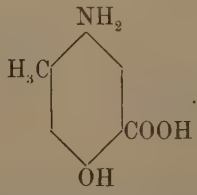


Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **27**, 1934 [1894].

5. m-Nitro-p-tolylsäure.

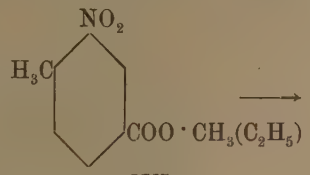


Aminokresotinsäure:

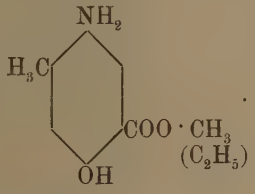


Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **26**, 1851 [1893].

6. m-Nitro-p-tolylsäuremethyl- bezw. -äthylester.

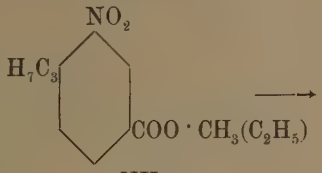


Aminokresotinmethyl- bezw. -äthylester:

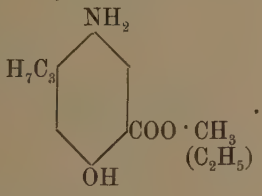


Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **27**, 1934 [1894].

7. Nitrokuminsäuremethyl- bezw. -äthylester.

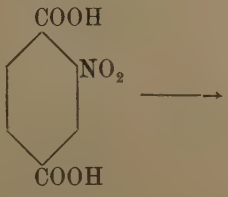


Aminooxykuminsäuremethyl- bezw. -äthylester:

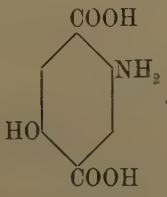


Gattermann und Otto, Ber. Ber. **27**, 1935 [1894].

8. Nitroterephtalsäure.

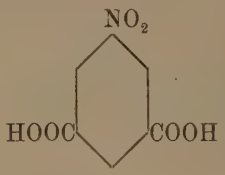


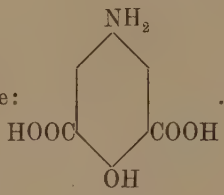
Aminooxyterephtalsäure:



Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **26**, 1851 [1893].

9. Nitroisophtalsäure.

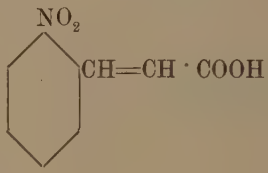


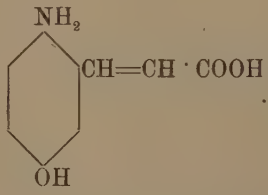


Aminooxyisophtalsäure:

Gattermann und Seidel, Ber. Ber. **26**, 1852 [1893].

10. o-Nitrozimtsäure.

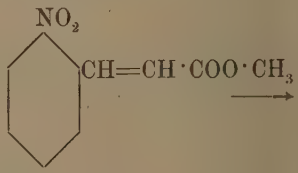


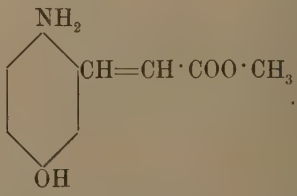


Aminooxyzimtsäure:

Gattermann und Weinlig, Ber. Ber. **27**, 1936 [1894].

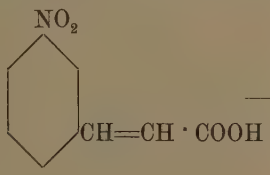
11. o-Nitrozimtsäuremethylester.

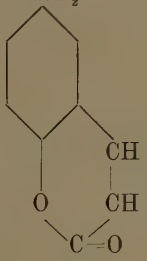




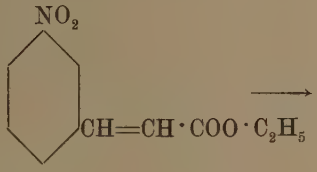
Aminooxyzimtsäuremethylester:

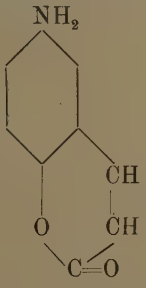
Gattermann und Weinlig, Ber. Ber. **27**, 1936 [1894].

12. m-Nitrozimtsäure. 

Aminokumarin: 

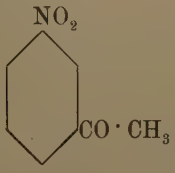
Gattermann und v. Olivekrona, Ber. Ber. **27**, 1937 [1894].

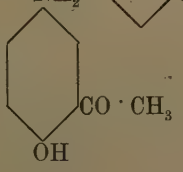
13. m-Nitrozimtsäureäthylester. 

Aminokumarin: 

Gattermann und v. Olivekrona, Ber. Ber. **27**, 1938 [1894].

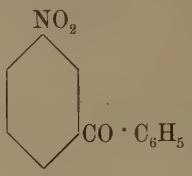
F. Nitroketone.

1. m-Nitroacetophenon. 

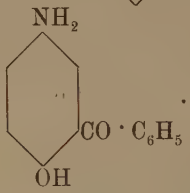
Aminooxyacetophenon: 

Gattermann und Lockhart, Ber. Ber. **29**, 3034 [1896].

2. m-Nitrobenzophenon.

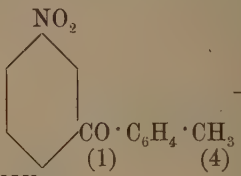


Aminooxybenzophenon:

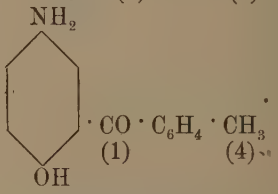


Gattermann und Weinlig, Ber. Ber. **29**, 3035 [1896].

3. m-Nitrophenyl-p-tolylketon.



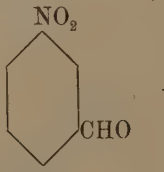
Aminooxyphenyl-p-tolylketon:



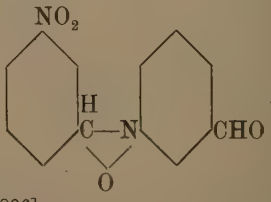
Gattermann und Weinlig, Ber. Ber. **29**, 3036 [1896].

G. Nitroaldehyde.

1. m-Nitrobenzaldehyd.

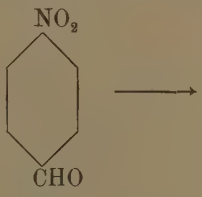


m-Nitrobenzyliden-m-hydroxyl-aminobenzaldehyd:

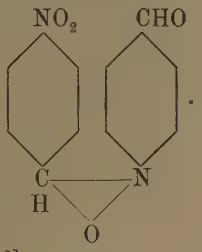


Gattermann, Ber. Ber. **29**, 3039 [1896].

2. p-Nitrobenzaldehyd.

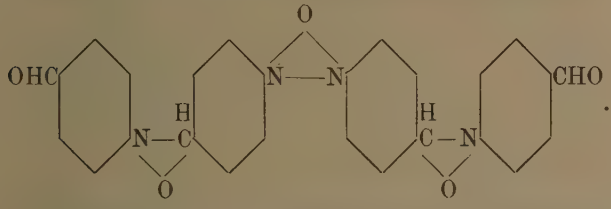


a. p-Nitrobenzyliden-p-hydroxylaminobenzaldehyd:



Gattermann, Ber. Ber. **29**, 3038 [1896].

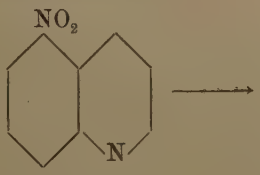
b. N-p-Formylphenyläther des p-Azoxybenzaldoxims:



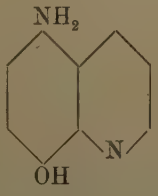
Alway, Ber. Ber. **35**, 2434 [1902]; **36**, 793 [1903]; J. f. Elektrochem. **10**, 765.

H. Nitrochinolinverbindungen.

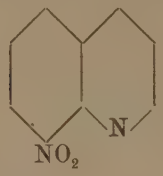
1. ana-Nitrochinolin.

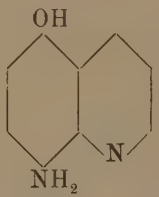


ana-Amino-o-oxychinolin:

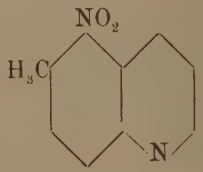


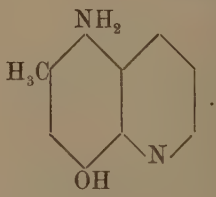
Gattermann und Heyl, Ber. Ber. **27**, 1939 [1894].

2. o-Nitrochinolin. 

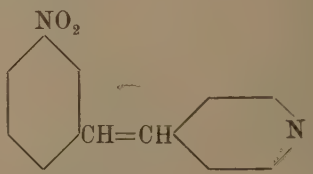
o-Amino-ana-oxychinolin: 

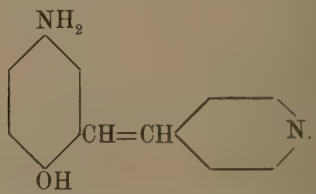
Gattermann und Heyl, Ber. Ber. **27**, 1940 [1894].

3. ana-Nitro-p-toluchinolin. 

ana-Amino-o-oxy-p-toluchinolin: 

Gattermann und Heyl, Ber. Ber. **27**, 1941 [1894].

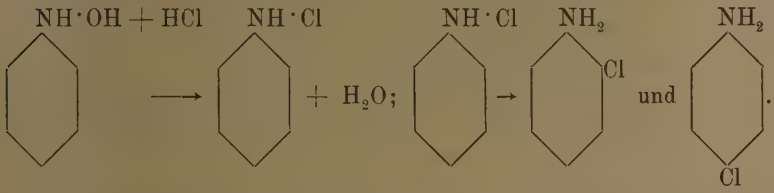
4. m-Nitro-γ-stilbazol. 

1-Amino-4-oxy-3-γ-stilbazol: 

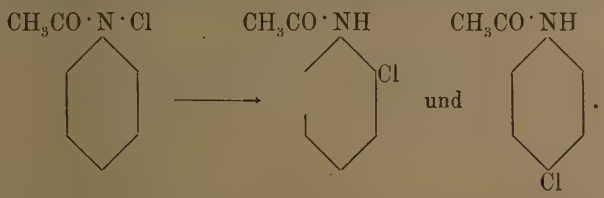
Friedländer, Ber. Ber. **38**, 2839 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 685 [1906].

2. Reduktion in rauchender Halogenwasserstoffsäure.

Gechlorte Amine treten, wie wir früher sahen, bei der Darstellung von Aminen durch Reduktion von Nitroverbindungen in schwach salzsaurer Lösung in mehr oder minder großem Betrage als lästige Nebenprodukte auf. Nach Löb[1]) entstehen sie in guter Ausbeute, wenn man in rauchender Salzsäure arbeitet. Sie verdanken ihre Bildung der Umlagerung von Phenylchloramin, das aus β-Phenylhydroxylamin und konzentrierter Salzsäure entsteht. Das Chlor tauscht seinen Platz sowohl mit dem o- als auch mit dem p-ständigen Wasserstoff:



Der Vorgang ist also ganz ähnlich der von Bender[2]) beobachteten Umwandlung des Acetylphenylchloramins in o- und p-Chloracetanilid:



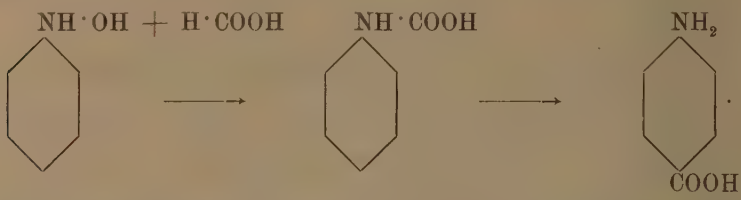
Genau so wie in rauchender Salzsäure verläuft die Reduktion auch in rauchender Bromwasserstoffsäure. In diesem Falle erhält man die entsprechenden Bromamine. Dagegen führt Anwendung von Ameisensäure an Stelle von Salzsäure nicht zu den von Löb[3]) erwarteten Aminokarbonsäuren, deren Bildung aus β-Arylhydroxylaminen nach Löb entsprechend folgender Gleichung erfolgen sollte:

---

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **3**, 46 [1896]; Ber. Ber. **29**, 1894 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 307 [1897].

[2]) Bender, Ber. Ber. **19**, 2272 [1886].

[3]) Löb, Z. f. Elektrochem. **3**, 471 [1897]; J. d. Elektrochem. **4**, 359 [1899].

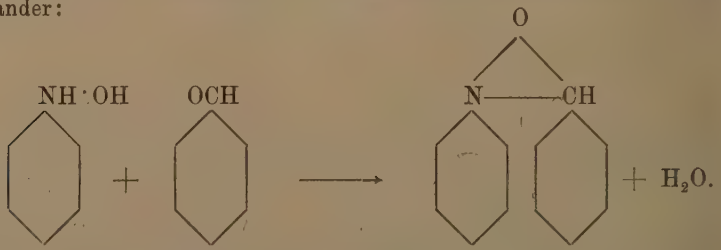


In ameisensaurer Lösung reduziert, liefert Nitrobenzol fast ausschließlich Benzidin.

Nebenbei sei bemerkt, daß die Darstellung von Chloranilinen auch im Löbschen Kurzschlußelement[1]) gelingt. Man bringt Nitrobenzol und Salzsäure in einen Tonzylinder, in den ein Stück Platin eintaucht. Den Tonzylinder samt Inhalt setzt man in ein weites Gefäß voll verdünnter Schwefelsäure, in der sich ein Stück amalgamiertes Zink befindet. Verbindet man das Zink mit dem Platin, so zirkuliert in diesem Kurzschlußelement selbst bei niederer Spannung ein ganz kräftiger galvanischer Strom, und der Inhalt des Tonzylinders geht in ein Gemisch von salzsaurem o- und p-Chloranilin über. Wendet man an Stelle von Salzsäure Schwefelsäure an, so resultiert unter sonst gleichen Bedingungen p-Aminophenolsulfat.

3. Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in Gegenwart von reaktionsfähigen Substanzen.

β-Phenylhydroxylamin und Benzaldehyd reagieren nach Bamberger[2]) unter Bildung von Benzylidenphenylhydroxylamin miteinander:



Gattermann[3]) gelang es, diese Verbindung auch durch Reduktion von Nitrobenzol bei Gegenwart von Benzaldehyd in einer Mischung

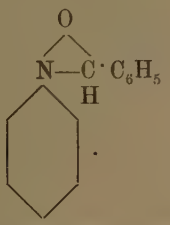
[1]) Löb, Ber. Ber. **29**, 1390 u. 1894 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 314 [1897].

[2]) Bamberger, Ber. Ber. **27**, 1556 [1894].

[3]) Gattermann, Ber. Ber. **29**, 3040 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 307 bis 308 [1897]; vergl. auch D.R.P. 96564 [1896] (erloschen). Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.

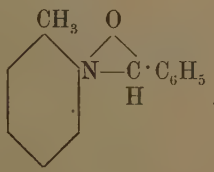
von konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig zu erhalten. Damit erbrachte er gleichzeitig den Beweis, daß auch in konzentrierter schwefelsaurer Lösung die Reduktion des Nitrobenzols über β-Phenylhydroxylamin führt. Wie Nitrobenzol verhalten sich auch andere Nitroverbindungen. Die Bildung von Benzylidenarylhydroxylaminen haben wir übrigens schon bei der Reduktion der Nitrobenzaldehyde in konzentrierter Schwefelsäure kennen gelernt. Im folgenden seien die von Gattermann durch Reduktion von Nitroverbindungen in Anwesenheit von Aldehyden erhaltenen Kondensationsprodukte angeführt:

1. Nitrobenzol und Benzaldehyd.

Benzylidenphenylhydroxylamin 

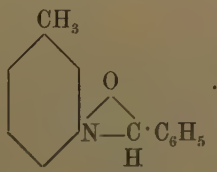
Gattermann und Würst, Ber. Ber. **29**, 3040 [1896]. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. D.R.P. 96564 [1896].

2. o-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Benzyliden-o-tolylhydroxylamin 

Gattermann und Würst, Ber. Ber. **29**, 3041 [1896].

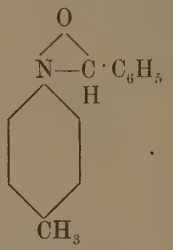
3. m-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

Benzyliden-m-tolylhydroxylamin 

Gattermann und Würst, Ber. Ber. **29**, 3041 [1896].

4. p-Nitrotoluol und Benzaldehyd.

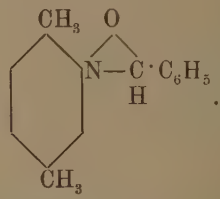
Benzyliden-p-tolylhydroxylamin



Gattermann und Würst, Ber. Ber. **29**, 3041 [1896].

5. Nitro-p-xylol und Benzaldehyd.

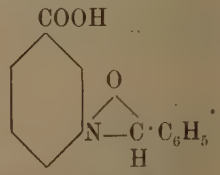
Benzyliden-p-xylylhydroxylamin



Gattermann und Würst, Ber. Ber. **29**, 3042 [1896].

6. m-Nitrobenzoesäure und Benzaldehyd.

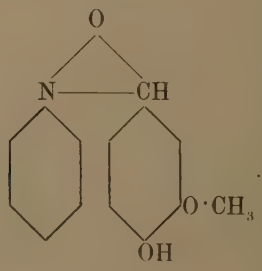
Benzyliden-m-hydroxylaminobenzoesäure



Gattermann und Bohn, Ber. Ber. **29**, 3042 [1896]. D.R.P. 96564.

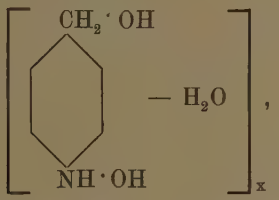
7. Nitrobenzol und Vanillin.

Vanillin-Phenylhydroxylamin

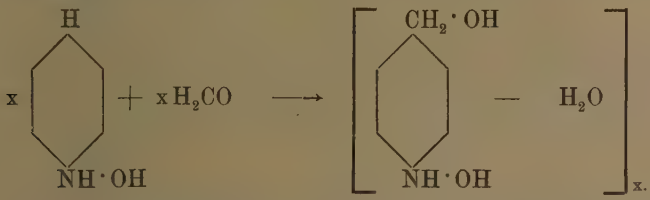


D.R.P. 96564.

In ähnlicher Weise wie Gattermann konnte Löb [1]) die Zwischenprodukte der Reduktion von Nitrokörpern in rauchender Salzsäure isolieren, indem er dem Katholyten Formaldehyd zufügte. Bei hoher Stromdichte resultierte aus Nitrobenzol und Formaldehyd in salzsaurer Lösung an einer Bleikathode polymerer Anhydro-p-hydroxylaminobenzylalkohol von der Formel:



der auch aus β-Phenylhydroxylamin und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure [2]) entsteht:



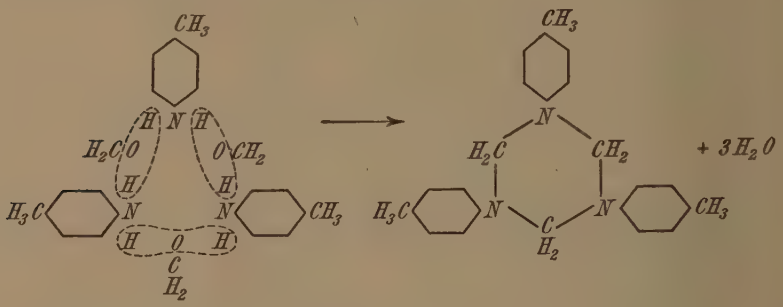
Im Löbschen Kurzschlußelement gelingt die Darstellung dieser Verbindung ebenfalls. Anwendung von Schwefelsäure an Stelle von Salzsäure ändert am Endresultat der obigen Reduktion nichts.

Bei niederer Stromdichte entsteht unter sonst gleichen Bedingungen ein polymeres Kondensationsprodukt von Anilin mit Formaldehyd, der Methylen-di-p-anhydroaminobenzylalkohol von der Formel:

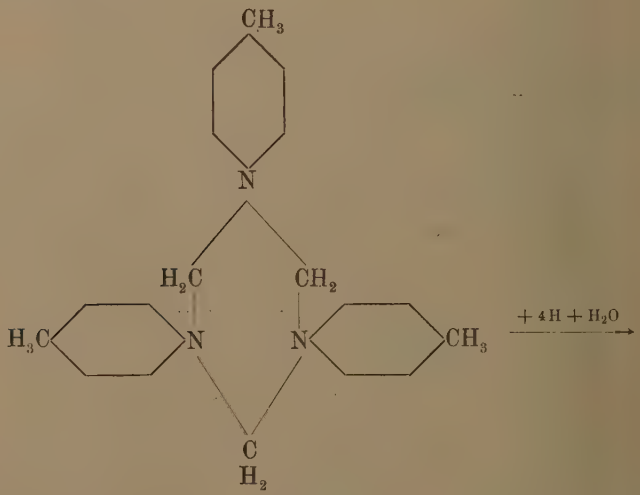
der sich auch aus Anilin und Formaldehyd bildet. Ein dem Nitrobenzol analoges Verhalten zeigen auch andere Nitroverbindungen mit

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **4**, 428—437 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 428 [1899]; vergl. D.R.P. 99312 [1897] und 100610 [1897]; J. d. Elektrochem. **6**, 378 [1900].
[2]) Kalle u. Co., D.R.P. 87972.

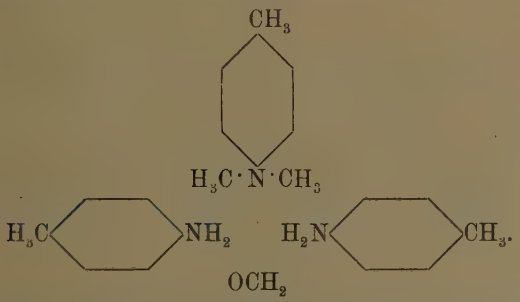
unbesetzter p-Stellung, während sich der Reduktionsverlauf beim p-Nitrotoluol abweichend gestaltet. Löb[1]) erhielt bei seinen zum Teil mit E. Goecke[2]) ausgeführten Untersuchungen aus p-Nitrotoluol Trimethylen-tri-p-toluidin[3]) und Dimethyl-p-toluidin. Trimethylen-tri-p-toluidin entsteht nach der Gleichung:



Unter dem Einfluß des kathodisch entwickelten Wasserstoffs und der Säure zerfällt das Trimethylen-tri-p-toluidin in Dimethyl-p-toluidin, p-Toluidin und Formaldehyd:



[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **4**, 428—437 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 431 [1899].
[2]) Goecke, Z. f. Elektrochem. **9**, 470 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 766 [1905].
[3]) Eberhardt und Welter, Ber. Ber. **27**, 1805 [1894]. Eibner, Ann. **302**, 335, 351 [1898]. Bischoff, Ber. Ber. **36**, 41 [1903].



Das regenerierte p-Toluidin vereinigt sich mit zurückgebildetem bezw. noch vorhandenem Formaldehyd von neuem zu Trimethylen-tri-p-toluidin.

Bei der gemeinsamen Reduktion von Nitrobenzol und Lävulinsäure in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung erhielt Br. Emmert[1]) an einer Quecksilberkathode 26,5 % der Theorie an 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon neben Anilin und Valeriansäure. Es entstehen zunächst Anilin und γ-Oxyvaleriansäure (Gleichung 1 u. 2), die sich zu γ-Anilidovaleriansäure (Gleichung 3) vereinigen. Diese spaltet Wasser ab und geht in ihr inneres Anhydrid, das 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon (Gleichung 4) über:

1. $C_6H_5 \cdot NO_2 + 6H \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 + 2H_2O.$

2. $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + 2H \rightarrow CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH.$

3. $C_6H_5 \cdot NH_2 + HO \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot \overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + H_2O.$

4.

Sichergestellt ist der hier angegebene Reduktionsverlauf bisher noch nicht; wohl aber wurde nachgewiesen, daß Nitrobenzol, Nitrosobenzol, β-Phenylhydroxylamin oder Anilin weder mit Lävulinsäure noch mit Valerolakton oder mit Valeriansäure unter den Bedingungen der Elektrolyse — aber ohne Stromzufuhr — 1-Phenyl-5-methylpyrrolidon geben.

[1]) Emmert, Ber. Ber. **40**, 912—916 [1907]; Z. f. Elektrochem. **13**, 639 [1907].

Kapitel IV.

Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in alkalischer Lösung.

Bei normalem Reduktionsverlauf liefern die aromatischen Mononitroverbindungen in alkalischer Lösung gemäß dem Haberschen Schema in der Hauptsache Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen neben kleinen Mengen von Aminen. Geringe Vereinigungsgeschwindigkeit gewisser Nitroso- und Hydroxylaminoderivate, Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit durch Wahl geeigneter Versuchsbedingungen oder aber die Bildung anomaler Reduktionszwischenprodukte können zur Folge haben, daß auch bei der Reduktion in alkalischer Lösung als Hauptprodukte Amine erhalten werden. Infolge ihrer eigenartigen chemischen Konstitution liefern schließlich manche Nitrokörper heterozyklische Verbindungen.

1. Das Elbssche Reduktionsverfahren.

Im folgenden sei das Verfahren zur Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen, wie es Elbs[1]) angegeben hat, kurz beschrieben.

Den Boden eines schlanken Becherglases bedeckt man zweckmäßig mit einem gewellten Stück Nickel- oder Kupferdrahtnetz. Darauf stellt man eine Ton- oder eine Bernfeldsche Asbestzelle[2]), die $^2/_3$ so hoch wie das Becherglas ist und eine solche Weite besitzt, daß ein möglichst enger Raum zwischen den Wandungen des Diaphragmas und denen des Becherglases übrig bleibt. Dieser nimmt außer der zylindrischen Kathode aus Nickel- oder Kupferdrahtnetz die Kathodenflüssigkeit auf. Meist wendet man als Kathodenflüssigkeit eine alkoholisch-wäßrige Lösung der Nitroverbindung an, der man als Leitsalz Natriumacetat zufügt. In der Tonzelle finden die Anodenflüssigkeit — kalt gesättigte Sodalösung — und die Anode, meist ein Bleiblech oder in einzelnen Fällen auch eine bleierne Kühlschlange, ihren Platz. Man verwendet nach Elbs und Stohr[3]) auf je eine zuzuführende Amperestunde 15 ccm kalt gesättigte Sodalösung, um einer

[1]) Elbs, Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate [1902] S. 74—75. Die hier gegebene Beschreibung des Reduktionsverfahrens lehnt sich eng an die in dem Elbsschen Buch enthaltene an.

[2]) J. d. Elektrochem. **10**, 829 [1905].

[3]) Elbs und Stohr, Z. f. Elektrochem. **9**, 531 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 752 [1905].

Verarmung der Anodenflüssigkeit an Soda während der Elektrolyse vorzubeugen. Da meist eine hohe Temperatur erwünscht ist, so füllt man Anoden- und Kathodenflüssigkeit warm ein; nach einiger Zeit gerät die Kathodenflüssigkeit durch die Stromwärme ins Sieden. Das obere, leere Drittel des Becherglases wirkt hierbei als Kühler, dessen Wirkung wesentlich unterstützt wird, wenn man um dieses obere Drittel einen Filzumschlag festbindet, den man durch Aufspritzen von kaltem Wasser stets feucht hält. Gelegentliches Rühren des Katholyten durch stoßweises Heben und Senken der Kathode wirkt auf den Reduktionsverlauf günstig. Die anzuwendenden Kathodenstromdichten sind nach Art des Ausgangsmaterials und der gewünschten Reduktionsstufe sehr verschieden. Ausnahmslos ist aber eine möglichst kurze Versuchsdauer, also eine möglichst hohe Stromkonzentration [1]) erwünscht und auch erreichbar, beispielsweise eine solche von 200 Amp. selbst bei mäßigen Stromdichten von 10 Amp. auf 100 qcm. Ueber die bei der Reduktion aromatischer Mononitroverbindungen in alkalischer Lösung höchsten zulässigen Stromdichten liegen nähere Angaben von Elbs und Illig [2]) einerseits und Zehrlaut [3]) anderseits vor. Es sei auf diese Arbeiten hier nur verwiesen.

Ob man zweckmäßiger Nickel- oder Kupferkathoden wählt, hängt von der Art des Ausgangsmaterials und des gewünschten Reduktionsprodukts ab [4]).

In einzelnen Fällen ist es vorteilhaft, als Kathodenraum eine Tonzelle zu verwenden, da man unter diesen Bedingungen leichter einen Rührer anbringen kann als bei der oben angegebenen Versuchsanordnung. Auch die von Löb bevorzugte Verwendung von Quecksilberkathoden kann manchmal Vorteile bieten.

2. Normaler Reduktionsverlauf.

a) Bildung von Azoxyverbindungen.

Haber [5]) hat nachgewiesen, daß bei der elektrochemischen Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung bei einem

---

[1]) Stromkonzentration $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{1 Liter des Elektrolyten}}$. Tafel, Z. f. phys. Chem. **34**, 201 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 248 [1901].

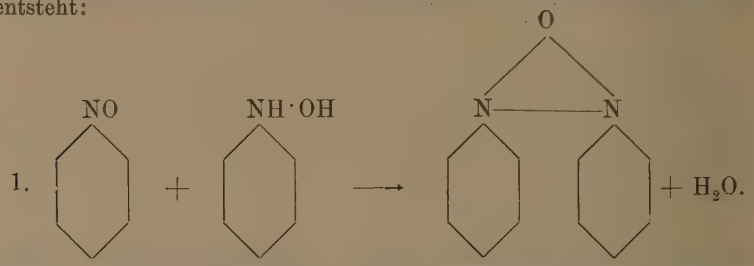
[2]) Elbs und Illig, Z. f. Elektrochem. **5**, 111—113 [1898]. Vergl. diese Monographie S. 78.

[3]) Zehrlaut, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

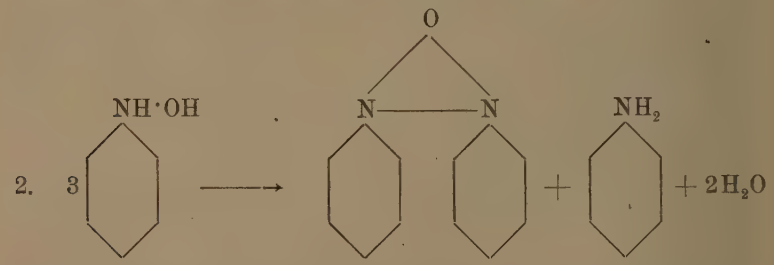
[4]) Vergl. diese Monographie S. 211.

[5]) Siehe diese Monographie S. 60.

Kathodenpotential von —0,93 Volt der weitaus größte Teil des Azoxybenzols durch Vereinigung von Nitrosobenzol und β-Phenylhydroxylamin entsteht:



Nur in ganz untergeordnetem Maße kann die Umwandlung von β-Phenylhydroxylamin unter dem Einfluß von Alkali:



bei der Azoxybenzolbildung eine Rolle spielen, da diese Reaktion die Hälfte der Azoxybenzolmenge an Anilin liefert und unter den von Haber gewählten Versuchsbedingungen nur Spuren von Anilin entstehen. Man muß sich jedoch hüten, aus den von Haber unter bestimmten Versuchsbedingungen beim Nitrobenzol gewonnenen Resultaten den Schluß zu ziehen, daß die Reaktion 1 unter allen Verhältnissen in erster Linie für die Bildung von Azoxyverbindungen verantwortlich zu machen sei. Es steht vielmehr fest, daß unter gewissen Versuchsbedingungen Nitrobenzol und andere Nitroverbindungen auf dem der Gleichung 2 entsprechenden Wege in Azoxyverbindungen übergeführt werden. Aus dem bisher vorliegenden Versuchsmaterial darf geschlossen werden, daß die Umwandlung der β-Arylhydroxylamine (2) hauptsächlich für die Bildung von Azoxyverbindungen in allen den Fällen in Betracht kommt, in denen die Nitrosoverbindungen — sei es infolge sehr starker Reduktionswirkung oder sei es infolge mangelhaft und langsam verlaufender Kondensation mit den β-Arylhydroxylaminen — der Hauptmenge nach der Reaktion 1 entzogen und unter Wasserstoffaufnahme in β-Arylhydroxylamine verwandelt werden.

So spielt höchst wahrscheinlich die Reaktion 2 die Hauptrolle bei der Bildung von Azoxyverbindungen, wenn man Nitroverbindungen mit Hilfe von alkalischer Zinnoxydullösung reduziert. Wie Goldschmidt und Eckardt[1]) fanden, verbraucht 1 Mol. einer Nitroverbindung nicht, wie nach Gleichung 1 zu erwarten wäre, 1½ Mol. Zinnoxydul, sondern entsprechend Gleichung 2 2 Mol. Zinnoxydul zur Reduktion. Diese Tatsache zwingt zur Annahme, daß die Reduktion der von Goldschmidt und Eckardt untersuchten Nitroverbindungen mit alkalischer Zinnoxydullösung sofort bis zur Hydroxylaminostufe führt, und die dabei gewonnenen Azoxyverbindungen ihre Bildung der Umwandlung von β-Arylhydroxylaminen verdanken. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird noch dadurch bekräftigt, daß Nitrosoverbindungen von alkalischem Zinnoxydul mit unmeßbarer Geschwindigkeit reduziert werden. Sie können sich also in nennenswertem Betrage gar nicht an der Azoxykondensation beteiligen, sondern fallen sofort nach ihrer Bildung der Weiterreduktion zu β-Arylhydroxylaminen anheim und werden der Reaktion 2 zugeführt.

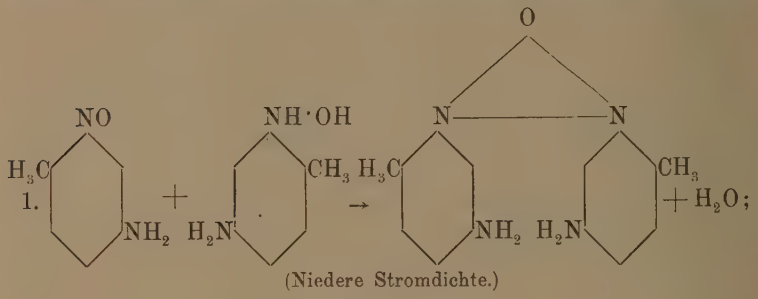
Aehnlich wie in den von Goldschmidt und Eckardt untersuchten Fällen liegen die Verhältnisse auch bei der elektrochemischen Reduktion, wenn man an einer Kathode von großer Reduktionsenergie, d. h. also bei tiefem Kathodenpotential arbeitet, oder aber wenn die Vereinigung von Nitroso- und Hydroxylaminoverbindungen langsam erfolgt. Unter diesen Umständen dürfte ein beträchtlicher Teil der Azoxyverbindungen nach Gleichung 2 entstehen. Nach Elbs und Schwarz[2]) liefert m-Nitro-p-toluidin bei der kathodischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung als Hauptprodukt ein Gemisch von Azoxy- und Azotoluidin neben m-Toluylendiamin, und zwar nimmt nach Stohr[3]) die Menge des ersteren mit steigender Stromdichte ab, während die des letzteren zunimmt. Aus Analogiefällen dürfen wir schließen, daß die Vereinigung von Nitroso- und β-Hydroxylaminotoluidin (Gleichung 1, S. 174) nur langsam erfolgt. Ersteres wird daher der Hauptmenge nach in β-Hydroxylaminotoluidin übergeführt, das, soweit es nicht der direkten Reduktion zu m-Toluylendiamin (Gleichung 2b, S. 174) anheimfällt, unter dem Einfluß von Alkali in Azoxytoluidin und Toluylendiamin (Gleichung 2a, S. 174) übergeht. Und zwar wird mit steigender Reduktionsenergie der Kathode die durch Umwandlung

[1]) Goldschmidt und Eckardt, Z. f. phys. Chem. **56**, 385 [1906].

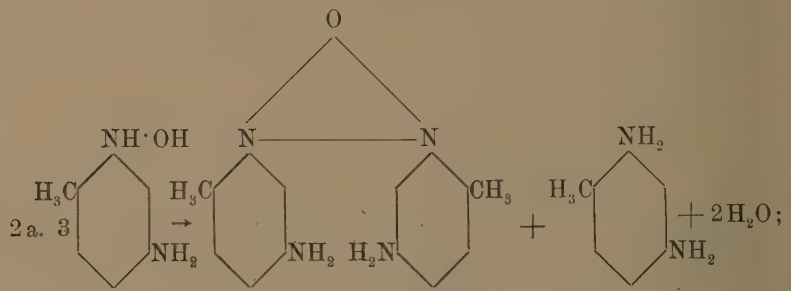
[2]) Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. **5**, 113 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 440 [1899].

[3]) Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

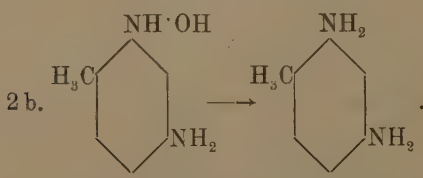
von β-Hydroxylaminotoluidin sich bildende Azoxytoluidinmenge zunehmen und gleichzeitig damit die Ausbeute an m-Toluylendiamin wachsen. Folgende Gleichungen mögen die bei der Reduktion von m-Nitro-p-toluidin hauptsächlich in Betracht kommenden Vorgänge wiedergeben:



(Niedere Stromdichte.)



(Hohe Stromdichte.)



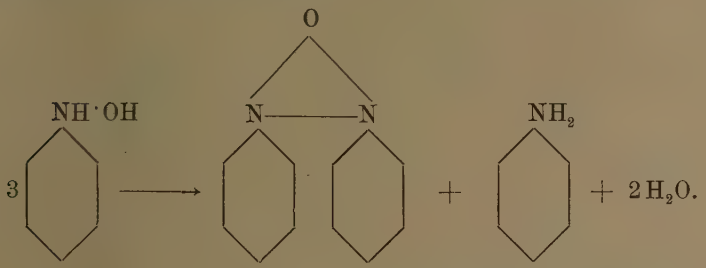
(Hohe Stromdichte.)

Mit dem eben Erläuterten stehen die von Stohr erhaltenen Versuchsresultate im besten Einvernehmen:

Stromdichte A./qdcm	Azoxy- + Azotoluidin	Toluylendiamin
1,5	82 %	12 %
4,0	63 %	17,7 %
6,0	50 %	25 %

Daß bei den Versuchen von Elbs und Schwarz bezw. Stohr neben dem Azoxytoluidin auch Azotoluidin entsteht, ist für unsere obigen Betrachtungen ohne Belang.

Reduziert man in 2%iger Natronlauge suspendiertes Nitrobenzol bei einem Kathodenpotential von —1,8 Volt — also an einer Kathode von sehr großer Reduktionsenergie —, so erhält man nach Löb und Moore[1]), gleichgültig welches Kathodenmaterial man anwendet, als Endprodukt der Reduktion Azoxybenzol und Anilin. Und zwar entsteht, wie aus der Tabelle auf S. 119 hervorgeht, abgesehen von einigen Ausnahmen, etwa die Hälfte des gebildeten Azoxybenzols an Anilin. Es drängt sich daher die Vermutung auf, daß bei den Versuchen von Löb und Moore Azoxybenzol und Anilin durch Umwandlung von β-Phenylhydroxylamin entstanden sind:



Im allgemeinen lassen sich Azoxyverbindungen[2]) durch Reduktion von Nitroverbindungen in alkoholisch-alkalischer Lösung nicht frei von Azoverbindungen darstellen. Letztere verdanken ihre Bildung zum Teil der Weiterreduktion von Azoxyverbindungen zu Hydrazoverbindungen und Oxydation dieser:

und vielleicht auch zum Teil der Dehydratisierung der Arylhydroxylamine durch alkoholisches Alkali:

[1]) Löb und Moore, Z. f. phys. Chem. **47**, 418 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 751 [1906]; vergl. S. 61 u. 117 ff.

[2]) Die Bildung von azobenzolfreiem Azoxybenzol nach der Haberschen Methode (vergl. S. 60) durch Reduktion von Nitrobenzol an einer Platinkathode mit begrenztem Kathodenmaterial kommt für die präparative Darstellung des Azoxybenzols nicht in Betracht.

In guter Ausbeute erhält man überhaupt nur die in wäßrigem Alkohol schwer löslichen Azoxyverbindungen, die sich während der Elektrolyse abscheiden und deshalb der Weiterreduktion zu Hydrazo- bezw. Azoverbindungen entzogen werden. So gelingt z. B. die Ueberführung von p-Nitroanisol in das in Alkohol schwer lösliche p-Azoxyanisol mit fast quantitativer Ausbeute.

Nach Löb[1]) erhält man Azoxybenzol in guter Ausbeute und fast frei von Azobenzol, wenn man in 2%iger Natronlauge suspendiertes Nitrobenzol an unangreifbaren Kathoden (aus Platin, Nickel oder Quecksilber) reduziert. Dehydratisierung von β-Phenylhydroxylamin zu Azobenzol wird nur durch alkoholisches, nicht aber durch wäßriges Alkali bewirkt, und auch Reduktion des Azoxybenzols zu Hydrazo- bezw. Azobenzol findet unter den von Löb gewählten Versuchsbedingungen in nennenswertem Maße nicht statt, da Azoxybenzol bis zu einer Temperatur von 90° in wäßriger Natronlauge fast unlöslich ist und deshalb ein beträchtliches Depolarisationsvermögen nicht besitzt. Um die Anilinbildung auf ein Minimum zu beschränken, leitet man die Reduktion einerseits so, daß immer nur so viel β-Phenylhydroxylamin entsteht, als zur Kondensation mit Nitrosobenzol erforderlich ist. Anderseits beugt man durch intensives Rühren der Verarmung des Katholyten an Nitrobenzol in der nächsten Umgebung der Kathode vor. Nitrobenzol wird als kräftigerer Depolarisator vom Strom dem β-Phenylhydroxylamin vorgezogen, so daß dieses Zeit genug hat, sich mit nachgeliefertem Nitrosobenzol zu kondensieren, ohne daß eine Weiterreduktion zu Anilin zu befürchten ist. Löb hält die Trennung von Kathoden- und Anodenraum nicht für erforderlich, doch ist dies nach den Erfahrungen des Verfassers dieser Monographie vorteilhaft, da sich ohne diese Vorsichtsmaßregel die Anode mit Harz bedeckt. Da Azoxybenzol als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Benzidin in Betracht kommt, haben sich die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning das eben geschilderte Verfahren durch das D.R.P. 127727 (1900[2]) schützen lassen.

Sicheres Gelingen des Löbschen Verfahrens ist nur dann gewährleistet, wenn die Reduktionstemperatur 90° nicht übersteigt und Kathoden aus unangreifbarem Material angewandt werden. Dagegen gehen nach dem D.R.P. 141535 (1902[3]) der ebengenannten Firma Nitro-

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **7**, 320, 333 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 474 [1901].

[2]) Z. f. Elektrochem. **8**, 217 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 592 [1904]; **10**, 767 [1905].

[3]) Z. f. Elektrochem. **10**, 389 [1904]; J. d. Elektrochem. **10**, 767 [1905].

verbindungen auch in alkalischer Suspension in Azoverbindungen über, wenn man die Reduktion bei 105 bis 110° vornimmt. Und nach Löb erhält man aus Nitrobenzol bei Anwendung von angreifbaren Kathoden — aus Zinn, Blei oder Zink — oder auch an unangreifbaren Kathoden in Gegenwart von Zink-, Blei- oder Zinnsalzen an Stelle von Azoxybenzol Azobenzol und an Kupferkathoden, namentlich in Gegenwart von Kupferschwamm, vorwiegend Anilin [1]). Die Darstellung von Azoverbindungen durch Reduktion von Nitrokörpern in alkalischer Suspension an unangreifbaren Kathoden unter Zusatz eines Zink-, Blei- oder Zinnsalzes ist Gegenstand des D.R.P. 121899 (1899 [2]). Nach dem D.R.P. 121900 (1899 [2]) wird derselbe Effekt an Kathoden, deren Oxyde in Alkali löslich sind, also an Blei-, Zink- und Zinnkathoden, erreicht.

Genau wie Nitrobenzol verhalten sich o- und m-Nitrotoluol, während p-Nitrotoluol nach dem Verfahren von Löb in der Hauptsache p-Azotoluol liefert. Löb und Schmitt [3]) haben das Verhalten des m-Nitrotoluols und des p-Nitrotoluols bei der Reduktion in alkalischer Suspension näher untersucht.

Zu reduzierende Substanz 5 g	m-Nitrotoluol				p-Nitrotoluol			
Kathoden	Ni	Zn	Cu	Cu + Cu-Pulver	Ni	Zn	Cu	Cu + Cu-Pulver
Höchste beobachtete Stromausbeute in Prozenten	62,5	94,5	100	100	100	100	100	100
Die Stromausbeute betrug 100% während Stunden	—	—	3 1/6	4	2 3/4	3 1/2	4	4 3/4
Von der während der ganzen Versuchsdauer entladenen Menge Wasserstoff wurden zur Reduktion verbraucht in Prozenten	36,86	46,25	54,3	61,87	46,92	56,25	64,33	71,23
Stoffausbeute an Azoxytoluol in Grammen	2,47	2,42	1,83	1,38	} 2,66	2,52	2,10	1,70
Stoffausbeute an Azotoluol in Grammen	—	—	—	—				
Stoffausbeute an Tolidin bezw. Semidin in Grammen . . .	0,36	0,29	0,24	0,17	0,19	0,15	0,11	0,05
Stoffausbeute an Toluidinen in Grammen	0,46	0,56	1,16	1,68	0,67	0,88	1,34	1,83

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **9**, 753 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 751 [1905].

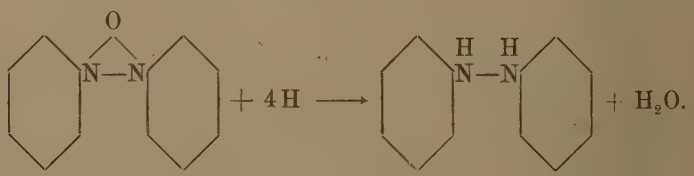
[2]) Inhaber Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co.; J. d. Elektrochem. **8**, 580 und 581.

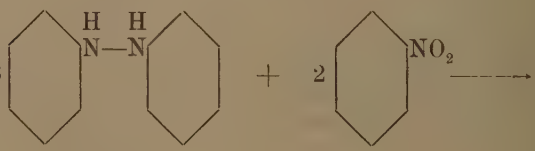
[3]) Z. f. Elektrochem. **10**, 756 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 752 [1906].

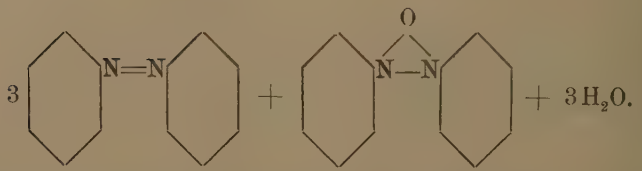
Sie fanden (siehe obige Tabelle), daß das Kathodenmaterial die Reduktionsenergie beeinflußt, wie sich an der Stromausbeute und den erreichbaren Reduktionsphasen erkennen läßt [1]). Die Metalle Nickel, Zink, Kupfer und Kupferpulver zeigen in dieser Reihenfolge eine Steigerung der Stromausbeuten an dem Endprodukt der Reduktion, dem Toluidin. p-Nitrotoluol erwies sich leichter reduzierbar als m-Nitrotoluol. Unter denselben Bedingungen, unter denen p-Nitrotoluol ein Gemisch von p-Azoxy- und Azotoluol liefert, entsteht aus m-Nitrotoluol fast reines m-Azoxytoluol, und die Ausbeuten an p-Toluidin sind stets größer als die an m-Toluidin.

b) Bildung von Azoverbindungen.

Bei dem Elbsschen Verfahren entsteht nach Haber [2]) die Hauptmenge des Azobenzols durch Oxydation von Hydrazobenzol, dem direkten Reduktionsprodukt des Azoxybenzols. Als Oxydationsmittel für Hydrazobenzol kommen Nitro-, Nitroso- und Azoxybenzol, sowie Luftsauerstoff in Betracht. Folgende Gleichungen veranschaulichen die Vorgänge bei der Azobenzolbildung:

I. 

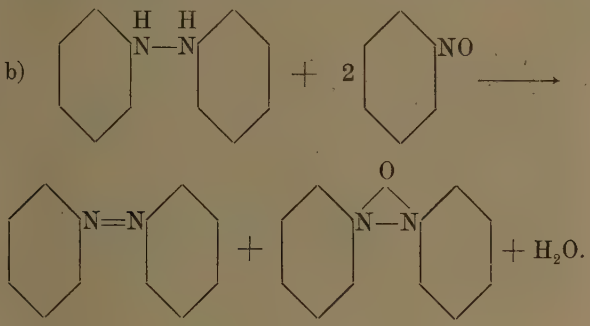
II. a) 



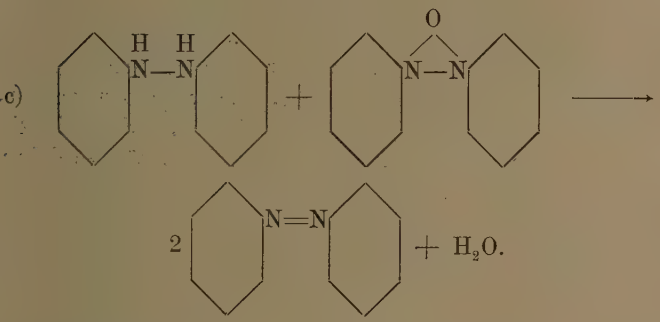
[1]) Vergl. dagegen Löb und Moore, Z. f. phys. Chem. **47**, 418 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 751 [1906].

[2]) Siehe diese Monographie S. 65—67.

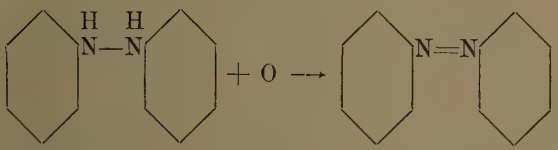
b)



c)

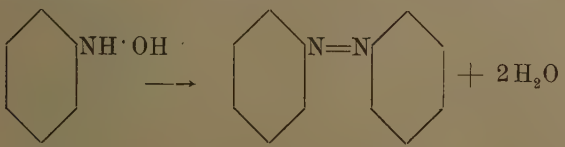


d)



Die Umwandlung von β-Phenylhydroxylamin in Azobenzol

III.



kommt nach Haber in nennenswertem Maße nicht in Betracht, da sie unter den Elbsschen Reduktionsbedingungen nur sehr unvollkommen verläuft. Gegen die Habersche Erklärung der Azobenzolbildung und ihre Uebertragung auf andere Azoverbindungen sind eine Reihe von Einwänden erhoben worden, die nicht unerwähnt bleiben dürfen. Haber selbst hat festgestellt, daß Azoxybenzol im Verhältnis zum Nitrobenzol ein

[1]) Vergl. diese Monographie S. 66, Anmerkung.

außerordentlich träger Depolarisator ist. Es erscheint also nicht sehr wahrscheinlich, daß Azoxybenzol reduziert wird, solange noch in der Nähe der Kathode Nitrobenzol vorhanden ist. Verarmung des Katholyten an Nitrobenzol in der Nähe der Kathode ist aber bei dem Elbsschen Verfahren ausgeschlossen, da der Katholyt heftig siedet und fortwährend durcheinander gewirbelt wird. Man sollte nach der Haberschen Theorie ferner erwarten, daß die Reduktion ohne äußeres Zeichen bis zur Hydrazobenzolstufe vor sich ginge. Bei der Reduktion von Nitrobenzol setzt aber prompt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, sobald die Azostufe erreicht ist, zum Zeichen, daß der kräftigere Depolarisator Nitrobenzol verschwunden und an seine Stelle ein schwächerer — Azobenzol — getreten ist. Auch die von Löb beschriebene Bildung von gemischten Azoverbindungen bei der gemeinsamen Reduktion verschiedener Nitroverbindungen spricht, wie wir sehen werden, gegen die Habersche Ansicht der Azobenzolbildung. Ohne die Richtigkeit der Haberschen Versuche an sich anzuzweifeln, hält es daher Löb[1]) für wahrscheinlich, daß auch die Dehydratisierung des β-Phenylhydroxylamins an der Azobenzolbildung bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung Anteil hat.

Ganz neue, recht beachtenswerte Gesichtspunkte für die Auffassung der Azobildung schaffen die schon vorhin erwähnten Untersuchungen von H. Goldschmidt und Eckardt[2]) über das Verhalten aromatischer Nitroverbindungen gegen alkalische Zinnoxydullösung. Da Goldschmidt und Eckardt die Nitroverbindungen im homogenen System reduzieren, so sind lokale Verarmungserscheinungen von vornherein ausgeschlossen. Als Beispiel für das Verhalten der Nitroverbindungen gegen alkalische Zinnoxydullösung wollen wir die Reduktion der m-Nitrobenzoesäure wählen[3]). Auch wenn man so unzureichende Mengen Zinnoxydul anwendet, daß noch unveränderte m-Nitrobenzoesäure am Ende der Reduktion vorhanden ist, erhält man doch bei ihrer Reduktion stets ein Gemisch von m-Azoxy- und m-Azobenzoesäure. Da die Reduktionsgeschwindigkeitskonstante der m-Nitrobenzoesäure 130 und die der m-Azoxybenzoesäure 2 bis 2,5 für alkalisches Zinnoxydul beträgt, so ist an eine nennenswerte Reduktion von m-Azoxybenzoesäure gar nicht zu denken, solange noch unveränderte m-Nitrobenzoesäure zugegen ist,

[1]) Löb, Z. f. Elektrochem. **7**, 335 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 474 [1901]. Vergl. S. 183.

[2]) Goldschmidt und Eckardt, Z. f. phys. Chem. **56**, 449 ff. [1906].

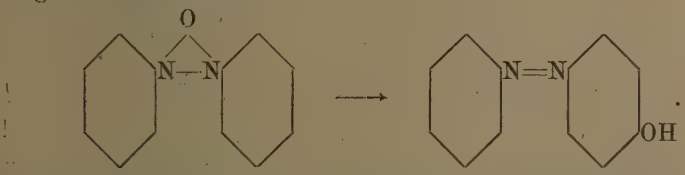
[3]) Goldschmidt und Eckardt, Z. f. phys. Chem. **56**, 439 u. 452 [1906].

denn diese wird etwa 50- bis 60mal so rasch wie jene reduziert. Goldschmidt und Eckardt kommen daher zu dem Resultat, daß die Habersche Theorie der Azobildung zur Erklärung vieler experimentell gefundener Tatsachen nicht ausreicht. Sie erwägen, ob nicht vorteilhaft für die Bildung von Azoverbindungen — und auch der anderen Reduktionsprodukte — der von Bamberger [1]) Torso- oder Arylimid genannte Rest R·N= in Betracht zu ziehen ist. Folgendes Schema würde unter dieser Voraussetzung die Bildung der Azoverbindungen wiedergeben:

$$R{\cdot}NO_2 \longrightarrow R{\cdot}NO$$
$$R{\cdot}NO \longrightarrow R{\cdot}N=$$
$$2\,R{\cdot}N= \longrightarrow R{\cdot}N{=}N{\cdot}R.$$

Wir haben schon früher gesehen, daß nach Bamberger die Arylimide auch als Zwischenprodukte bei der Umlagerung der β-Arylhydroxylamine in Aminophenole eine Rolle spielen (vergl. S. 139).

Zur Reindarstellung der Azoverbindungen reduziert man die Nitroverbindungen zweckmäßig bis zu den Hydrazoverbindungen und oxydiert diese in alkalischer Lösung [2]) mit Hilfe von Luft zu Azoverbindungen. In manchen Fällen kann man die Azoverbindungen auch durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure von den sie begleitenden Azoxyverbindungen reinigen. Konzentrierte Schwefelsäure führt letztere in p-Oxyazoverbindungen über, während sie Azoverbindungen unverändert läßt:



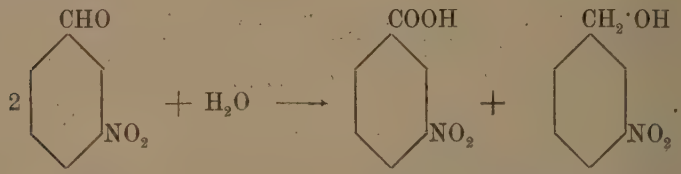
Oxyazoverbindungen sind in wäßrigen Alkalien löslich, während Azoverbindungen, vorausgesetzt, daß sie keine Karboxyl- oder Sulfogruppe besitzen, in wäßrigen Alkalien unlöslich sind. Mit Hilfe von verdünnter Natronlauge lassen sich also die Azoverbindungen leicht von den p-Oxyazoverbindungen befreien.

Bisher haben sich unsere Betrachtungen nur auf die Bildung symmetrischer Azoverbindungen erstreckt. Zum Schluß soll auch der

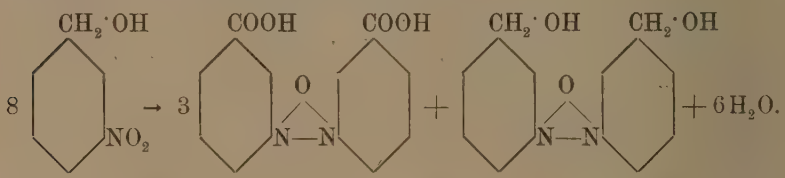
[1]) Bamberger, Ber. Ber. **33**, 3606 [1900]. J. Braun, Inaug.-Dissertation. Zürich 1902.

[2]) Vergl. diese Monographie S. 66.

gemischten Azoverbindungen, die nach Löb[1]) bei der gemeinsamen Reduktion zweier verschiedener Nitrokörper entstehen, gedacht werden. Zu seinen Untersuchungen über die Bildung gemischter Azoverbindungen wurde Löb durch folgende Beobachtung angeregt. Kauffmann und Hof[2]) hatten bei der elektrolytischen Reduktion des m-Nitrobenzaldehyds in alkalischer Lösung m-Azobenzylalkohol nur in geringer Menge, m-Azobenzoesäure dagegen als Hauptprodukt erhalten, während annähernd gleiche Mengen beider Stoffe zu erwarten waren. Kauffmann und Hof erklären dieses auffallende Verhalten des m-Nitrobenzaldehyds folgendermaßen. m-Nitrobenzaldehyd zerfällt unter dem Einfluß von Alkali in m-Nitrobenzoesäure und m-Nitrobenzylalkohol:



Heiße Kalilauge verwandelt den m-Nitrobenzylalkohol in m-Azoxybenzoesäure und m-Azoxybenzylalkohol:

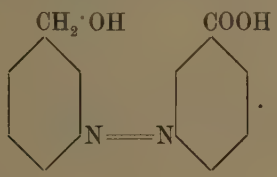


Sowohl m-Nitro- und m-Azoxybenzoesäure als auch m-Azoxybenzylalkohol werden durch Reduktion in die entsprechenden Hydrazo- bezw. Azoverbindungen übergeführt. Und zwar erhält man, wie sich aus den beiden Gleichungen leicht erkennen läßt, aus 16 Mol. m-Nitrobenzaldehyd nur 1 Mol. Azobenzylalkohol und 7 Mol. m-Azobenzoesäure. Bei Wiederholung der Kauffmann-Hofschen Arbeit fand Löb, daß bei vorsichtigem Lösen des Nitrobenzaldehyds in Alkali keine Azoxybenzoesäure entsteht, und daß sich bei der elektrochemischen Reduktion dieser Lösung außer m-Azobenzylalkohol und m-Azobenzoesäure auch m-Benzylalkohol-azo-m-Benzoesäure bildet:

---

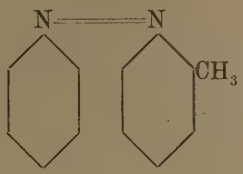
[1]) Löb, Ber. Ber. **31**, 2201 [1898]; Z. f. Elektrochem. **5**, 456 [1899]; J. d. Elektrochem. **5**, 442 [1899]; **6**, 374 [1900].

[2]) Kauffmann und Hof, Chem. Ztg. **20**, 542 [1896].



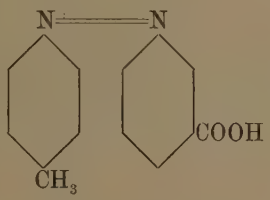
Diese Beobachtung veranlaßte Löb, Gemische von Nitroverbindungen zu reduzieren, um auch zu anderen gemischten Azoverbindungen zu gelangen. Löb konnte folgende gemischte Azokörper darstellen:

1. Benzol-azo-o-toluol



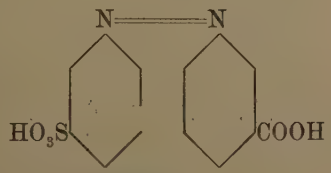
aus Nitrobenzol und o-Nitrotoluol.

2. p-Toluol-azo-m-benzoesäure



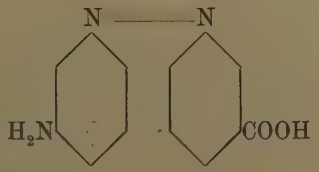
aus p-Nitrotoluol und m-Nitrobenzoesäure.

3. m-Benzolsulfosäure-azo-m-benzoesäure



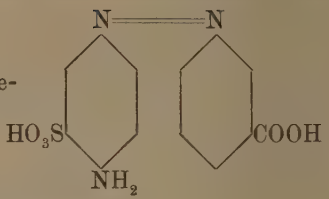
aus m-Nitrobenzolsulfosäure und m-Nitrobenzoesäure.

4. m-Anilin-azo-m-benzoesäure



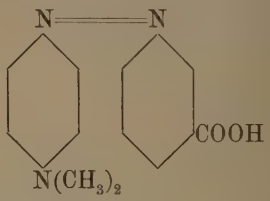
aus m-Nitranilin und m-Nitrobenzoesäure.

5. p-Aminobenzol-m-sulfosäure-azo-m-benzoesäure



aus p-Nitranilinsulfosäure und m-Nitrobenzoesäure.

6. p-Dimethylaminobenzol-m-benzoesäure



aus p-Nitrodimethylanilin und m-Nitrobenzoesäure.

Die von Löb beschriebenen gemischten Azoverbindungen dürften nicht über die entsprechenden Azoxyverbindungen entstanden sein, denn Bamberger und Renauld[1]) konnten durch Vereinigung von Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen mit verschiedenen Alphylresten keine gemischten Azoxyverbindungen darstellen, sondern sie erhielten stets Gemische symmetrischer Azoxyverbindungen, z. B.:

$$2\,C_6H_5\cdot NO + 2\,CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot OH \longrightarrow$$

$$C_6H_5\cdot \overset{O}{\underset{\diagdown\diagup}{N}}\!-\!N\cdot C_6H_5 \text{ und } CH_3\cdot C_6H_4\cdot \overset{O}{\underset{\diagdown\diagup}{N}}\!-\!N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 + 2\,H_2O.$$

(Vergl. S. 180.)

Auffallend ist, daß Löb die Ueberführung von p-Amino- und p-Dimethylaminonitroverbindungen in gemischte Azokörper gelang, während, wie wir später sehen werden, von anderen Forschern aus diesen Körpern auch bei der Reduktion in alkalischer Lösung nur Amine erhalten werden konnten.

c) Bildung von Hydrazoverbindungen.

Bei der Reduktion aromatischer Nitroverbindungen nach der Elbsschen Methode in alkoholisch-alkalischer Lösung erhält man bei Anwendung der entsprechenden Strommenge Hydrazoverbindungen. Diese entstehen im letzten Stadium der Reduktion, das für ihre Bildung

[1]) Bamberger und Renauld, Ber. Ber. **30**, 2278 [1897].

hauptsächlich in Betracht kommt, aus den Azo- und nicht aus den Azoxyverbindungen, wie schon auf S. 67 u. 180 dargelegt wurde. Azoverbindungen sind träge Depolarisatoren; ihre Reduktion geht deshalb nur langsam von statten. Quantitative Untersuchungen über die Reduktionsgeschwindigkeit des Azobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung verdanken wir Goldschmidt und Farup. Zwischen „maximaler Stromstärke", d. i. derjenigen, bei der sichtbar Wasserstoffentwicklung beginnt oder verschwindet, und der Konzentration der Nitro- und Azoverbindungen hatte Goldschmidt[1]) bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung die Beziehung gefunden:

$$J_m = KC^{2/3}.$$

In dieser Formel bedeutet J die maximale Stromstärke, C die Konzentration und K ist eine Konstante. Nach Farup[2]) gilt unter Berücksichtigung der Rührgeschwindigkeit für die Reduktionsgeschwindigkeit von Azobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung bei 95° die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n.$$

In dieser Gleichung ist n außer von der Konzentration auch von der Rührgeschwindigkeit abhängig. An einer ruhenden Elektrode und bei mäßiger Konzentration des Azobenzols (0,025 bis 0,07 normal) ist $n = 1$. Mit zunehmender Rührgeschwindigkeit nimmt n ab. Bei 300 bis 1000 Umdrehungen pro Sekunde passiert n den Wert $^2/_3$ und erreicht bei 5000 bis 6000 Umdrehungen den Betrag $^1/_2$, d. h. die Reduktionsgeschwindigkeit des Azobenzols ist unter diesen Bedingungen der Quadratwurzel seiner Konzentration proportional. Mit zunehmendem Gehalt an Alkali nimmt die Reduktionsgeschwindigkeit etwas ab. Wasser ist ohne Einfluß auf den Gang der Reduktion.

Für die Darstellung von Hydrazoverbindungen reduziert man nach den Angaben von Elbs den Nitrokörper mit hoher Stromdichte bis zur Azostufe. Sobald dieser Zeitpunkt gekommen ist, setzt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und man vermindert, dem geringen Depolarisationsvermögen der Azoverbindungen Rechnung tragend, die Stromstärke entsprechend bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung. Da sich die Hydrazoverbindungen namentlich in alkalischer Lösung sehr leicht an der Luft oxydieren, so ist es zweckmäßig, etwas mehr

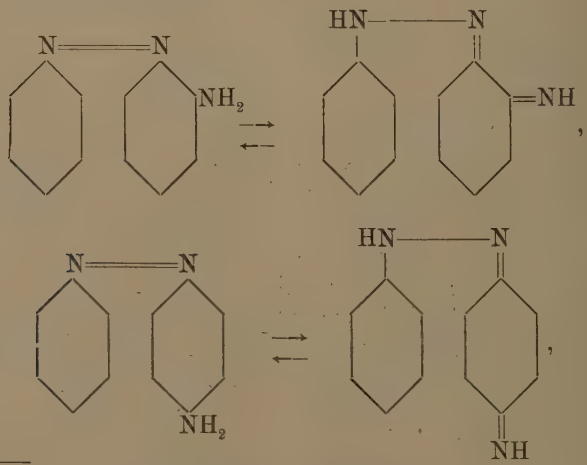
[1]) Goldschmidt, Z. f. Elektrochem. 7, 263 [1901]. Siehe diese Monographie S. 79.

[2]) Farup, Z. f. phys. Chem. 54, 231 [1906].

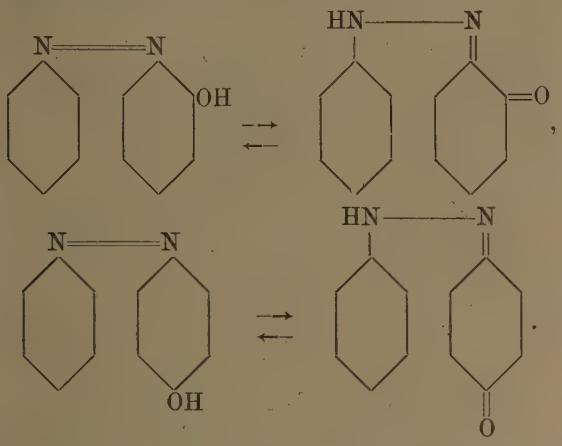
Strom, als theoretisch erforderlich ist, einzuleiten und die Elektrolyse vom Beginn der lebhaften Wasserstoffentwicklung an unter Kühlung zu beenden. Die meisten Hydrazoverbindungen sind in kaltem wäßrigem Alkohol schwer löslich und scheiden sich während der Reduktion aus. In fester Form werden sie vom Luftsauerstoff weniger rasch oxydiert als in Lösung.

Spaltung der schon entstandenen Hydrazoverbindungen in Amine infolge des eingeleiteten Stromüberschusses ist nach den Untersuchungen von Stohr nicht zu befürchten. Nach Stohr[1]) werden nur diejenigen Azo- bezw. Hydrazoverbindungen auseinander reduziert, die in o- oder p-Stellung zur Azo- bezw. Hydrazogruppe mindestens eine Amino- oder Hydroxylgruppe tragen. Diese Verbindungen kommen aber bei der Darstellung von Hydrazoverbindungen durch Reduktion von Nitrokörpern gar nicht in Betracht, denn die ihnen zu Grunde liegenden Nitroverbindungen — o- bezw. p-Nitroamine und o- bezw. p-Nitrophenole — liefern auch in alkalischer Lösung Amine und keine Azoxy-, Azo- bezw. Hydrazoverbindungen. Wir haben schon früher das abweichende Verhalten der o- bezw. p-Amino- und o- bezw. p-Oxyazoverbindungen bei der Reduktion erwähnt. Hier soll etwas näher darauf eingegangen werden.

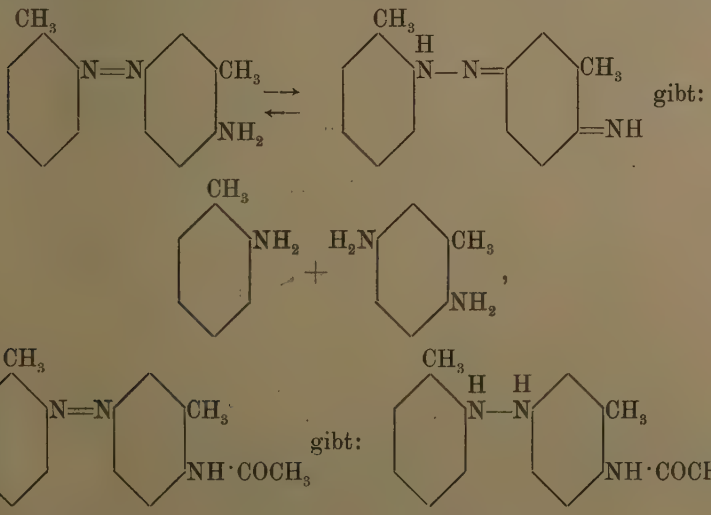
Zunächst fällt auf — worauf schon Stohr aufmerksam macht —, daß sich in alkalischer Lösung nur diejenigen Azoverbindungen zu den zugehörigen Aminen reduzieren lassen, von welchen man früher annahm, daß sie in zwei tautomeren Formen — der Azo- und Hydrazoform — auftreten könnten:



[1]) E. Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

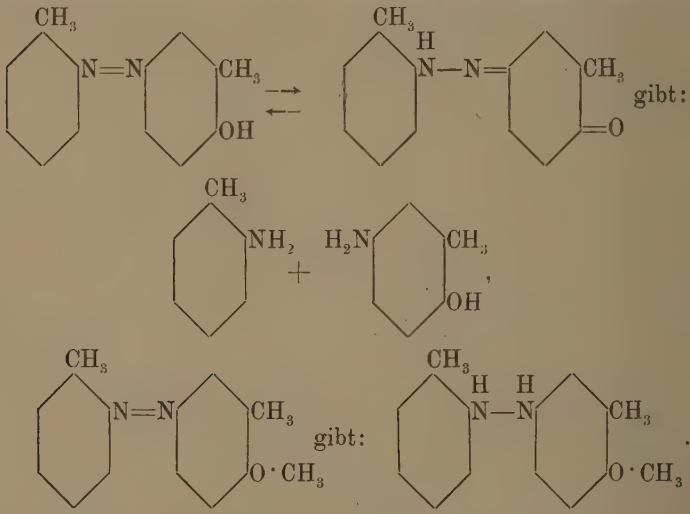


Sobald den genannten Verbindungen die Möglichkeit zur Tautomerie erschwert oder genommen wird, lassen sie sich nicht mehr spalten, wie die folgenden zwei Beispiele zeigen. Nach Schneider[1]) wird p-Aminoazotoluol in alkalischer Lösung zu p-Toluylendiamin und o-Toluidin reduziert, während Acetyl-p-aminoazotoluol unter denselben Bedingungen beständig ist und nur bis zum Acetyl-p-aminohydrazotoluol reduziert werden kann. Durch Acetylierung der Aminogruppe ist die Tautomerisierung erschwert und damit die Verbindung stabil geworden:

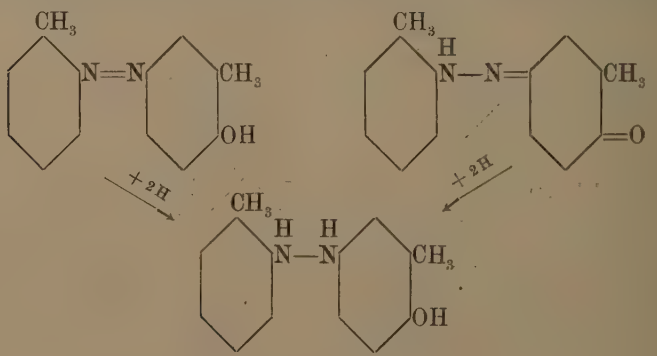


[1]) Schneider, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

Genau so liegen die Verhältnisse beim p-Oxyazotoluol und p-Methoxyazotoluol. Für ersteres kommt nach früheren Anschauungen auch die Hydrazonform in Betracht, bei letzterem ist sie ausgeschlossen. p-Oxyazotoluol liefert bei der Reduktion o-Toluidin und p-Aminokresol, p-Methoxyazotoluol läßt sich nur bis zum p-Methoxyhydrazotoluol reduzieren:



Wenn wir nun auch ganz davon absehen, daß nach neueren Untersuchungen Tautomerie bei den o- bezw. p-Amino- und o- bezw. p-Oxyazoverbindungen zum mindesten zweifelhaft ist, so könnte die leichte Spaltbarkeit der genannten Azoverbindungen zu der Tautomerie doch nicht in Beziehung gebracht werden. Gleichgültig, ob wir z. B. für das p-Oxyazotoluol die Azo- oder die Hydrazonform annehmen, beide Formen müssen bei der Reduktion zunächst p-Oxy-o-hydrazotoluol liefern:

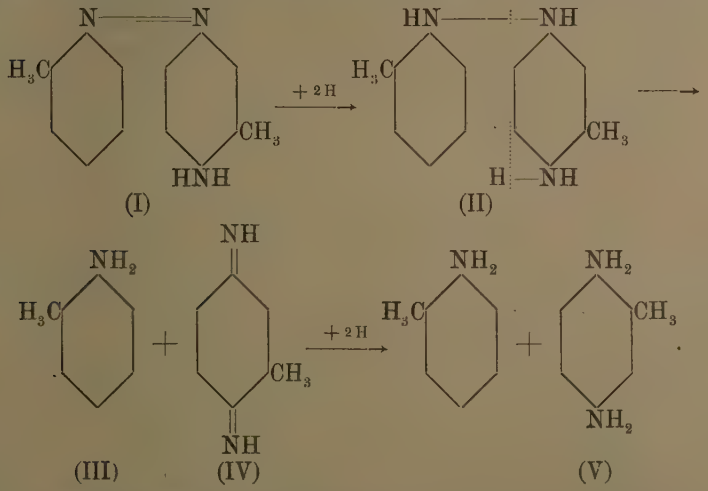


Genau so wie beim p-Oxy-o-azotoluol liegen die Verhältnisse beim p-Amino-o-azotoluol.

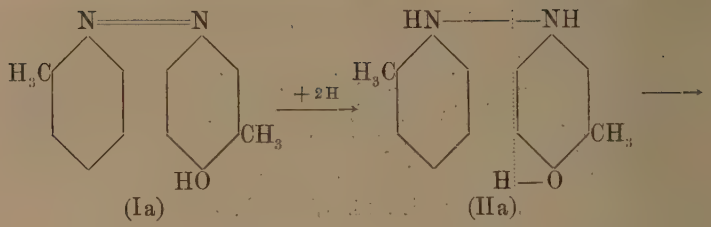
Da also die o- und p-Oxy- bezw. Aminoazoverbindungen als erste Reduktionsphase Hydrazoverbindungen liefern, so muß ihre leichte Umwandlung in Amine bei der Reduktion in alkalischer Lösung ihren Grund in der leichten Reduzierbarkeit der entsprechenden Hydrazoverbindungen haben. Läßt sich für diese ein Grund angeben, so ist auch jene erklärt.

Im folgenden soll versucht werden, für die leichte Spaltbarkeit der o- und p-Oxy- bezw. Aminoazoverbindungen bezw. der entsprechenden Hydrazoverbindungen in Amine eine Erklärung zu geben. Wir wählen als Beispiele wiederum p-Amino- bezw. p-Oxy-o-azotoluol.

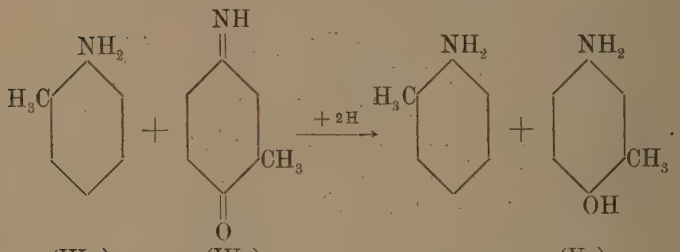
Unter dem reduzierenden Einfluß des Stromes geht p-Amino-o-azotoluol (I) in p-Amino-o-hydrazotoluol (II) über, das unabhängig von der Stromwirkung o-Toluidin (III) unter Bildung von p-Toluchinondiimid (IV) abspaltet. Letzteres fällt als starker Depolarisator in dem Maße, wie es entsteht, der Reduktion zu p-Toluylendiamin (V) anheim. Folgende Gleichungen mögen zur näheren Erläuterung dienen:



Dem p-Amino-o-azotoluol analog verhält sich p-Oxy-o-azotoluol (Ia). Es liefert zunächst infolge der Reduktionswirkung des Stromes p-Oxy-o-hydrazotoluol (IIa), das unter Bildung von p-Toluchinonmonimid (IVa) o-Toluidin (IIIa) abspaltet. Auch p-Toluchinonmonimid ist ein starkes Oxydationsmittel, das sofort zum p-Amino-o-kresol (Va) reduziert wird:

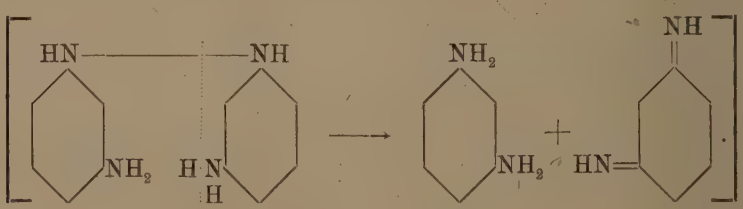


(Ia) (IIa)



(IIIa) (IVa) (Va)

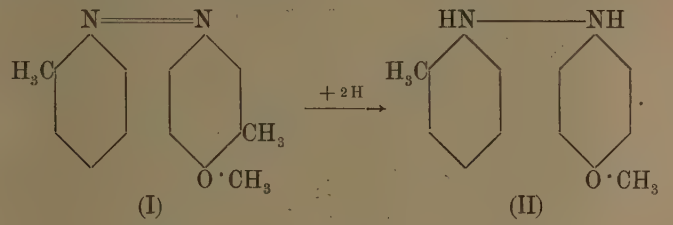
Nun neigen Benzolabkömmlinge wohl zur Bildung von o- und p-chinoiden, nicht aber zur Bildung von m-chinoiden Verbindungen. m-Amino- bezw. Oxyhydrazoverbindungen werden also eine ähnliche Abspaltung wie die entsprechenden p-Verbindungen nicht erleiden können, da diese notwendigerweise zur Bildung m-chinoider Verbindungen führen würde:



Dementsprechend lassen sich auch die m-Aminoazo- bezw. Hydrazoverbindungen bei der Reduktion in alkalischer Lösung nicht zu Aminen reduzieren, wie wir schon weiter oben gesehen haben.

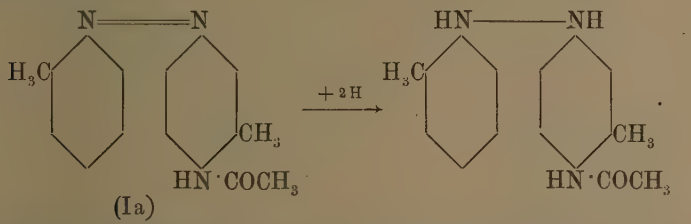
Im besten Einklang mit der eben geschilderten Auffassung steht das Verhalten des p-Methoxy-o-azo- bezw. hydrazotoluols und des p-Acetamino-o-azo- bezw. hydrazotoluols. Da im Methoxy-o-hydrazotoluol (II) die Hydroxylgruppe kein bewegliches Wasserstoffatom mehr besitzt, so ist die Abspaltung von o-Toluidin nicht möglich. Die Reduktion des p-Methoxy-o-azotoluols (I) in alkalischer Lösung muß also bei der Hydrazoverbindung (II) haltmachen und darf nicht zur

Spaltung führen; diese Folgerung wird von den Tatsachen bestätigt; p-Methoxy-o-azotoluol (I) läßt sich in alkalischer Lösung nicht in die entsprechenden Amine verwandeln:



(I) (II)

Im p-Acetamino-o-hydrazotoluol (IIa) ist infolge der Acetylierung das noch vorhandene Wasserstoffatom der Aminogruppe nicht mehr beweglich (es ist „festgelegt"). Deshalb kann auch p-Acetamino-hydrazotoluol kein o-Toluidin abspalten und p-Acetamino-o-azotoluol (Ia) darf von alkalischen Reduktionsmitteln nicht zu den entsprechenden Aminen reduziert werden, was mit den experimentellen Befunden (s. o.) übereinstimmt:

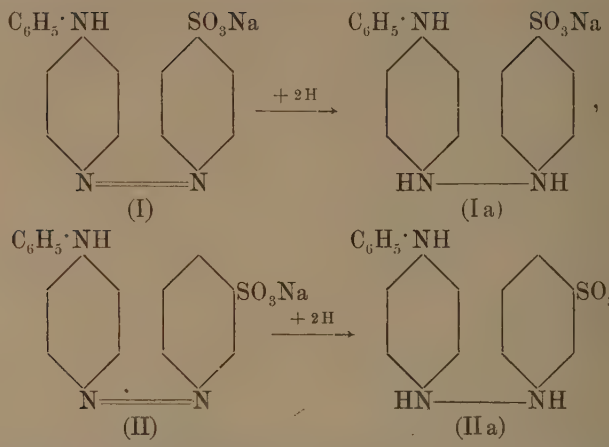


(Ia)

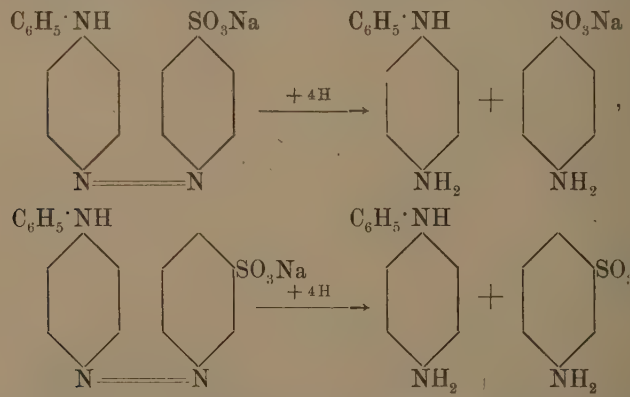
Da auch beim Hydrazobenzol und seinen Homologen die zur Abspaltung von Aminoverbindungen erforderlichen reaktionsfähigen Wasserstoffatome in o- oder p-Stellung zur HN—NH-Gruppe fehlen, so sind diese Verbindungen gegen die Reduktion in alkalischer Lösung beständig.

Die für das Verhalten von p-Amino- bezw. Oxy-azoverbindungen bei der Reduktion in alkalischer Lösung gegebene Erklärung läßt sich ohne weiteres auch auf dasjenige der entsprechenden o-Verbindungen übertragen.

Nicht im Einklang mit der eben wiedergegebenen Auffassung steht das Verhalten des Diphenylaminoranges (I) und des Metanilgelbs (II). Diese Farbstoffe werden nach den Angaben von Stohr wohl glatt mit Zinkstaub ohne jeden Zusatz, nicht dagegen auf elektrochemischem Wege in alkalischer Lösung in die entsprechenden Amine verwandelt. Sie liefern vielmehr bei der kathodischen Reduktion die entsprechenden Hydrazoverbindungen (Ia und IIa):

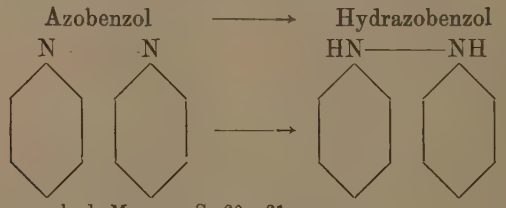


Bei der Reduktion mit Zinkstaub findet Spaltung der genannten Farbstoffe im Sinne der Gleichungen statt:



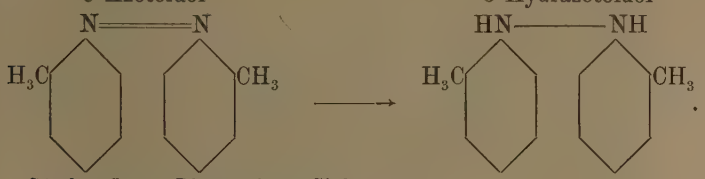
Die folgende Zusammenstellung enthält die bisher auf ihr kathodisches Verhalten in alkalischer Lösung untersuchten Azoverbindungen.

A. Folgende Azoverbindungen liefern gegen die Reduktion in alkalischer Lösung beständige Hydrazoverbindungen:

1. 

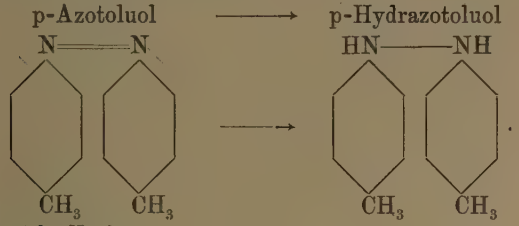
Haber, vergl. d. Monogr. S. 60—61.

2. o-Azotoluol → o-Hydrazotoluol



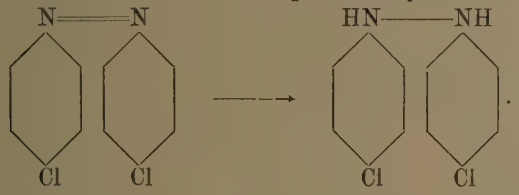
Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

3. p-Azotoluol → p-Hydrazotoluol



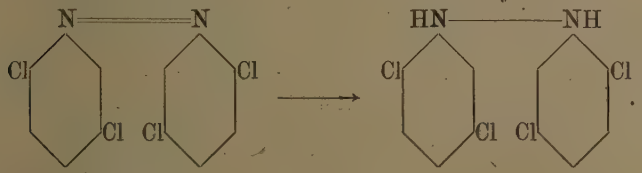
Stohr, siehe Nr. 2.

4. p-Dichlorazobenzol → p-Dichlorhydrazobenzol



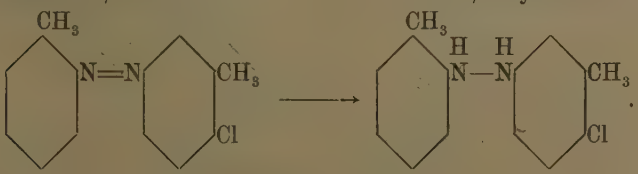
Stohr, siehe Nr. 2.

5. Tetrachlorazobenzol → Tetrachlorhydrazobenzol



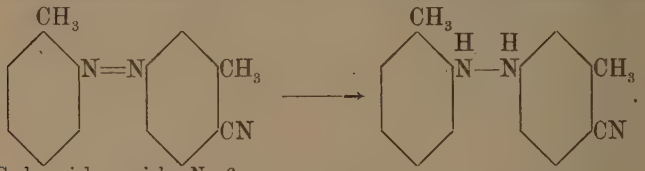
Stohr, siehe Nr. 2.

6. 4-Chlor-3,2′-azotoluol → 4-Chlor-3,2′-hydrazotoluol



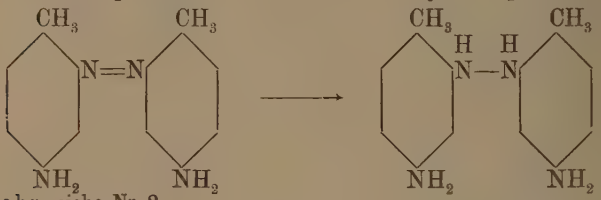
Schneider, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

7. 4-Cyan-3,2′-azotoluol ⟶ 4-Cyan-3,2′-hydrazotoluol



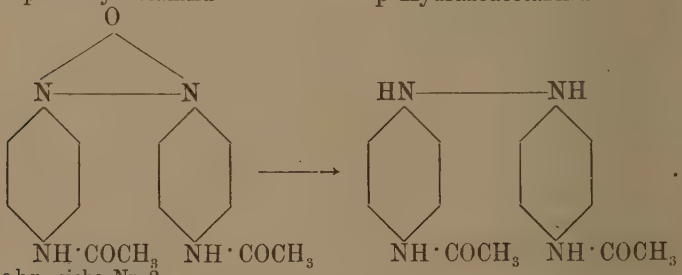
Schneider, siehe Nr. 6.

8. m-Azo-p-toluidin ⟶ m-Hydrazo-p-toluidin



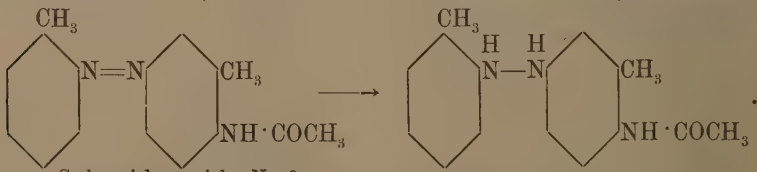
Stohr, siehe Nr. 2.

9. p-Azoxyacetanilid ⟶ p-Hydrazoacetanilid



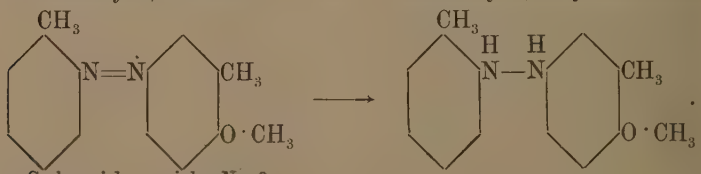
Stohr, siehe Nr. 2.

10. 4-Acetamino-3,2′-azotoluol ⟶ 4-Acetamino-3,2′-hydrazotoluol



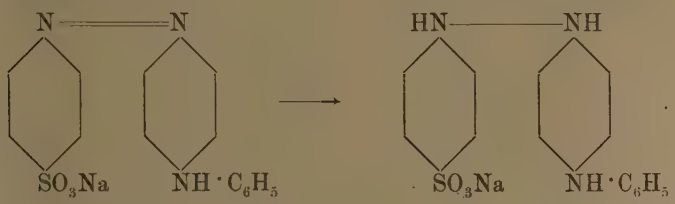
Schneider, siehe Nr. 6.

11. 4-Methoxy-3,2′-azotoluol ⟶ 4-Methoxy-3,2′-hydrazotoluol



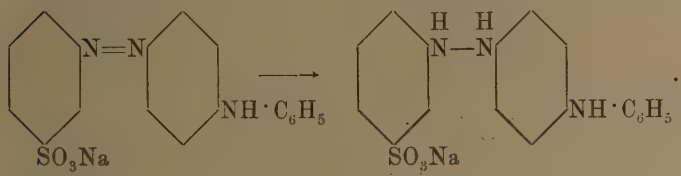
Schneider, siehe Nr. 6.

12. Diphenylaminorange ⟶ Hydrodiphenylaminorange



Stohr, siehe Nr. 2.

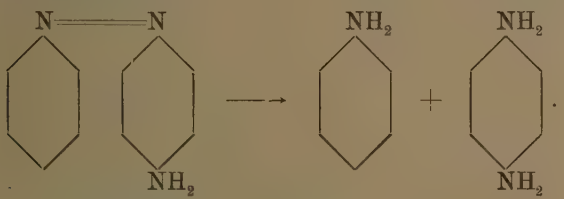
13. Metanilgelb ⟶ Hydrometanilgelb



Stohr, siehe Nr. 2.

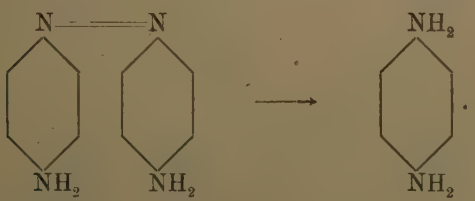
B. Folgende Azoverbindungen werden bei der Reduktion in alkalischer Lösung leicht in die entsprechenden Amine gespalten:

1. p-Aminoazobenzol ⟶ Anilin + p-Phenylendiamin



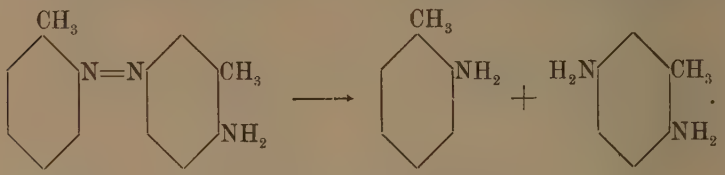
Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

2. p-Azoanilin ⟶ 2 Mol. p-Phenylendiamin



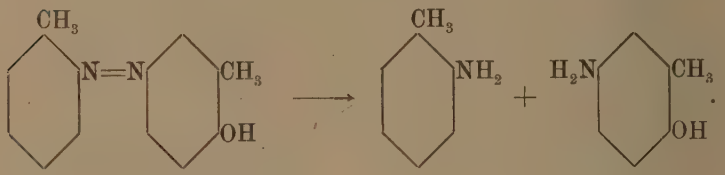
Stohr, siehe Nr. 1.

3. 4-Amino-3,2′-azotoluol ——→ o-Toluidin + p-Toluylendiamin



Schneider, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

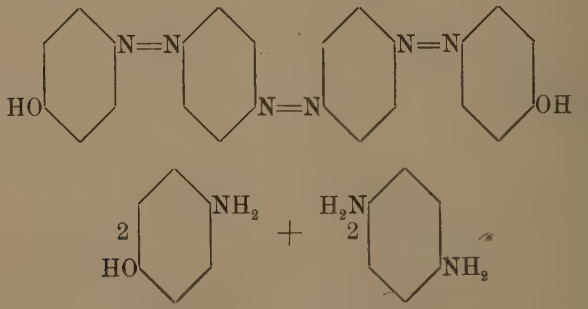
4. 4-Oxy-3,2′-azotoluol ——→ o-Toluidin + 2-Oxy-5-amino-toluol



Schneider, siehe Nr. 3.

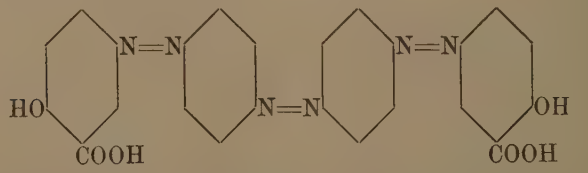
Der auf S. 185—192 erläuterten Gesetzmäßigkeit gehorchen auch die Trisazoverbindungen [1]), wie aus folgenden Beispielen hervorgeht:

1.

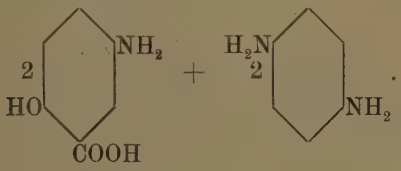


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

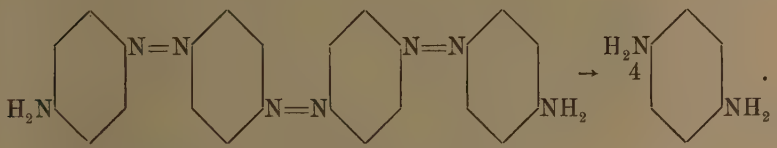
2.



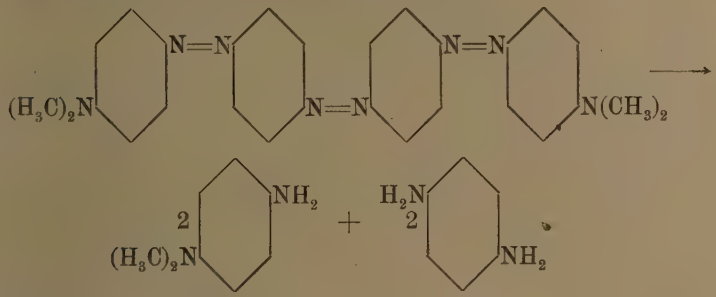
[1]) Die Namen der Trisazoverbindung sind wegen ihrer Länge weggelassen worden.



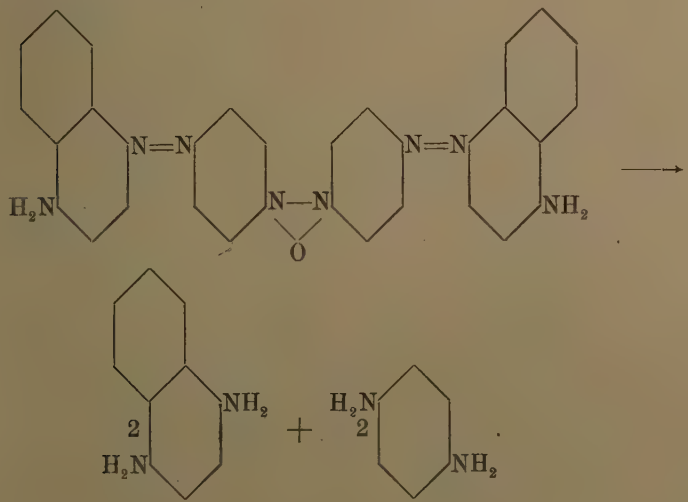
Keiper, siehe Nr. 1.

3. 

Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

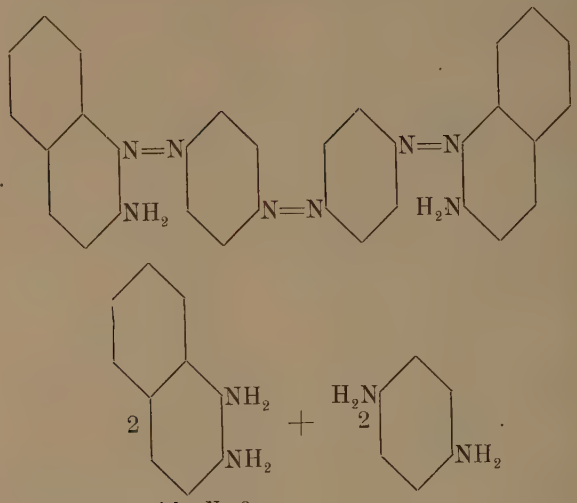
4. 

Hesselmann, siehe Nr. 3.

5. 

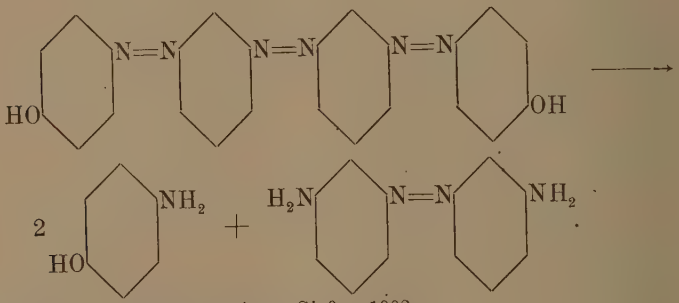
Hesselmann, siehe Nr. 3.

6.



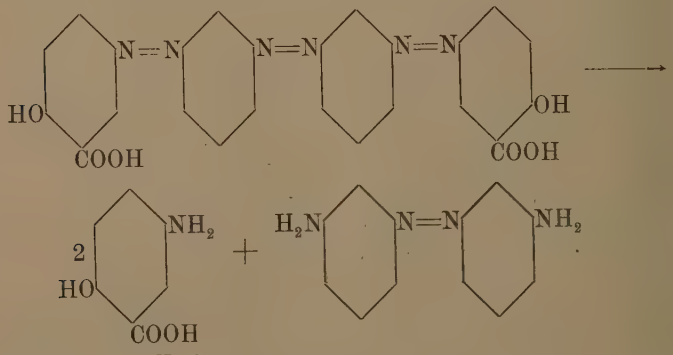
Hesselmann, siehe Nr. 3.

7.



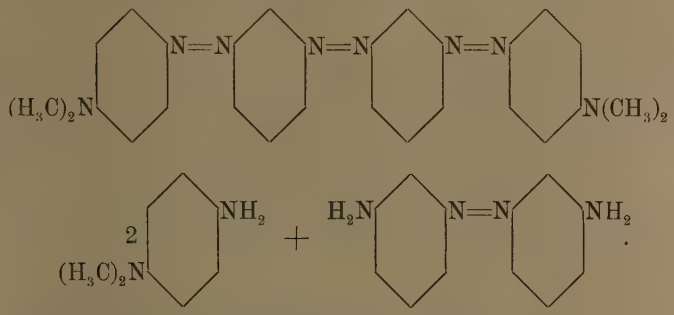
Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

8.



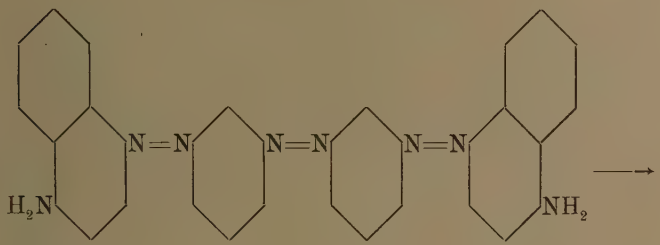
Keiper, siehe Nr. 1.

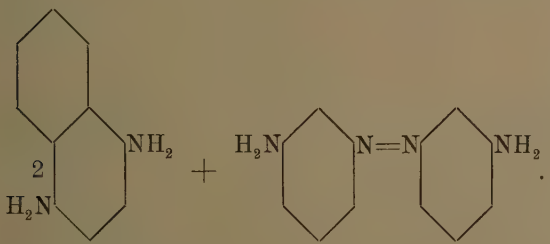
9.



Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

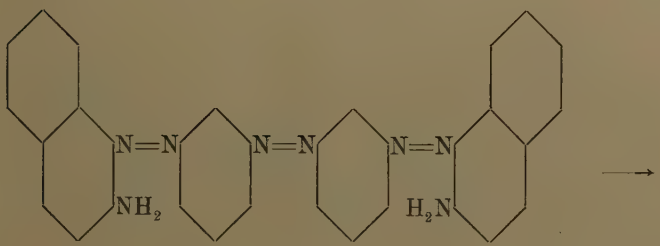
10.

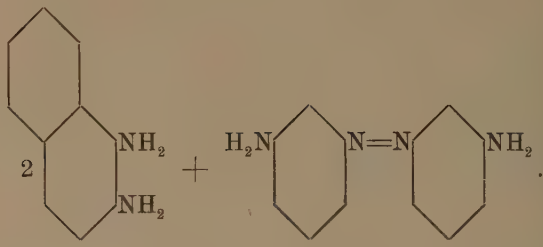




Hesselmann, siehe Nr. 3.

11.





Hesselmann, siehe Nr. 3.

d) Die elektrochemische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen in der Patentliteratur.

Bei der Bedeutung der Azo- und Hydrazoverbindungen als Zwischenprodukte für die Gewinnung von Benzidinderivaten nimmt es nicht wunder, daß man die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitroverbindungen auch für die technische Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen zu verwerten gesucht hat. Wie weit die elektrochemischen Darstellungsmethoden von Azo- und Hydrazoverbindungen in der Technik nun wirklich angewandt werden, und welche Erfolge man mit ihnen erzielt hat, darüber sind wir leider nur auf Vermutungen angewiesen. Im folgenden seien die hier in Frage kommenden Patente angeführt, der Vollständigkeit wegen auch die, welche bereits erloschen sind.

D.R.P. 79731 (1894[1]) E. Straub. Verfahren zur Darstellung von Hydrazoverbindungen durch elektrochemische Reduktion von Nitrokohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. Straub empfiehlt als Katholyten eine Lösung der Nitroverbindungen in alkoholischer Kalilauge an Stelle von Natronlauge. Im übrigen stimmt seine Reduktionsmethode mit dem Elbsschen Verfahren überein.

D.R.P. 94736 (1896[2]), C. Kellner. Verfahren zur Reduktion organischer Verbindungen auf elektrolytisch-chemischem Wege. Das Patent schützt die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen mit Hilfe von Quecksilberamalgam, welches durch Elektrolyse von Alkalichloriden gewonnen wird. Das Verfahren gestattet also die Darstellung von Chlor und Aetzalkali unter Verwertung des als Nebenprodukt entstehenden Wasserstoffs zur Reduktion.

---

[1]) J. d. Elektrochem. **1**, 246 [1895].
[2]) J. d. Elektrochem. **3**, 315 [1897]; **5**, 443 [1899].

D.R.P. 100233 (1898 [1]). Anilinöl-Fabrik A. Wülfing. Verfahren zur Darstellung von m-Diaminohydrazobenzol.

D.R.P. 100234 (1898 [2]). Anilinöl-Fabrik A. Wülfing. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu Azo- und Hydrazoverbindungen.

D.R.P. 108427 (1898 [3]), Zusatz zu 100234. Anilinöl-Fabrik A. Wülfing. Verfahren zur elektrolytischen Reduktion von Halogennitrobenzolen, Nitrobenzolsulfosäuren und Nitrobenzolkarbonsäuren zu Azo- und Hydrazokörpern.

Diese drei Patente beschreiben im wesentlichen das Elbssche Verfahren, welches wir schon näher kennen gelernt haben.

D.R.P. 121899 (1899). Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Azo- und Hydrazoverbindungen, und das D.R.P. 121900 (1899), Zusatz zum vorhergehenden Patent, sind auf S. 177 eingehend gewürdigt worden. Gleichfalls in den Rahmen unserer früheren Betrachtungen fällt das D.R.P. 141535 (1902) der Farbwerke vormals Meister, Lucius & Brüning [4]).

Im D.R.P. 181116 (1903) empfiehlt F. Darmstädter [5]) ein neues Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Hydrazoverbindungen. Nach Angabe des Patents sollen Nitro- oder Azoverbindungen in verdünnten Alkali- oder Alkalisalzlösungen aufgeschlämmt und an Nickel- oder Eisenkathoden in Gegenwart eines in Wasser unlöslichen Lösungsmittels für die Reduktionsprodukte reduziert werden. Auf diese Weise soll die Abscheidung von Reduktionsprodukten auf der Kathode und dem Diaphragma verhindert und ihre Trennung vom Katholyten erleichtert werden. So resultiert bei der Reduktion von Nitrobenzol in Gegenwart von Benzol eine 80 bis 85 % Hydrazobenzol und 15 bis 20 % Azoxybenzol enthaltende Benzollösung. Diese hebert man ab und entzieht ihr das Hydrazobenzol durch Behandeln mit Salzsäure in Form von salzsaurem Benzidin. Das azoxybenzolhaltige Benzol kehrt nach Zusatz einer neuen Menge Nitrobenzol in den Kathodenraum zurück.

---

[1]) J. d. Elektrochem. **5**, 442 [1899].
[2]) J. d. Elektrochem. **5**, 442 [1899].
[3]) J. d. Elektrochem. **6**, 374 [1900].
[4]) Vergl. S. 176.
[5]) Z. f. Elektrochem. **13**, 638 [1907].

3. Anomaler Reduktionsverlauf.

a) Aminbildung.

Bei der Reduktion der Mononitroverbindungen in alkoholisch-alkalischer Lösung erhält man, wie wir im vorigen Kapitel sahen, im allgemeinen als Hauptprodukte Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen. Als Nebenprodukte treten je nach Art des angewandten Nitrokörpers bezw. der herrschenden Versuchsbedingungen wechselnde Mengen von Aminen auf. In einigen Fällen werden an Stelle der Azoxy-, Azo- bezw. Hydrazoverbindungen überhaupt nur die Amine erhalten. Wie wir vorhin sahen, darf als Ursache für die Aminbildung die Spaltung der Hydrazoverbindungen durch Reduktion nicht in Betracht gezogen werden, da Hydrazoverbindungen nur mit wenigen Ausnahmen, die hier gar nicht in Betracht kommen, in ganz untergeordnetem Maße in Amine verwandelt werden. Die Hauptquelle für Amine sind vielmehr die β-Arylhydroxylamine. Aus ihnen können Amine entweder durch Weiterreduktion:

$$\text{I. } R\cdot NH\cdot OH + 2H \longrightarrow R\cdot NH_2 + H_2O,$$

oder aber neben Azoxyverbindungen unter dem Einfluß von Alkalien entstehen:

$$\text{II. } 3R\cdot NH\cdot OH \longrightarrow R\cdot \overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}—N\cdot R + R\cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Für die Ausbeute an Amin ist also die Menge des diesen beiden Reaktionen zur Verfügung stehenden β-Arylhydroxylamins maßgebend. Je weniger β-Arylhydroxylamin dem Katholyten durch die Azoxykondensation

$$\text{III. } R\cdot NO + R\cdot NH\cdot OH \longrightarrow R\cdot \overset{O}{\overset{\diagup\diagdown}{N}}—N\cdot R + H_2O$$

entzogen wird, umsomehr Amin wird entstehen. Der an der Azoxykondensation nicht beteiligte β-Arylhydroxylaminanteil wird aber umso größer sein, je langsamer einerseits diese Reaktion erfolgt und je größer anderseits der Betrag an Nitrosoverbindung ist, welcher der Kondensation durch schnelle Weiterreduktion entzogen wird. Große Reduktionsgeschwindigkeit wirkt noch insofern auf die Ausbeute an Amin günstig, als sie die Reduktion der β-Arylhydroxylamine (I), welche dreimal so viel Amin wie die Umwandlung der β-Arylhydroxylamine durch Alkali (II) liefert, in den Vordergrund drängt.

Bei einigen Klassen von Nitroverbindungen treten infolge eigenartiger Konstitutionsverhältnisse Reduktionszwischenprodukte auf, die zur Bildung von Azoxyverbindungen und ihren Derivaten nicht befähigt sind und deshalb bei der Weiterreduktion in Amine übergehen.

Bei der Reduktion von Nitroverbindungen in alkalischer Lösung entstehen also Amine:

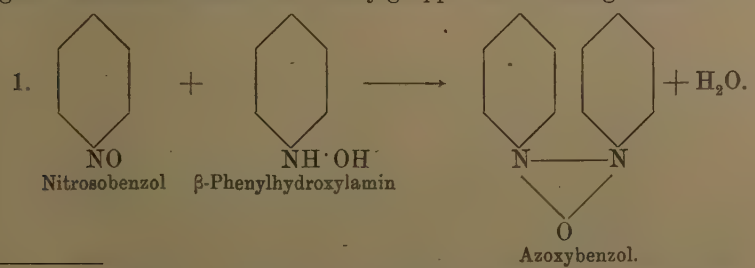
α) infolge verminderter Kondensationsgeschwindigkeit von Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen,

β) infolge von Vergrößerung der Reduktionsgeschwindigkeit,

γ) infolge von Bildung anomaler Reduktionszwischenprodukte.

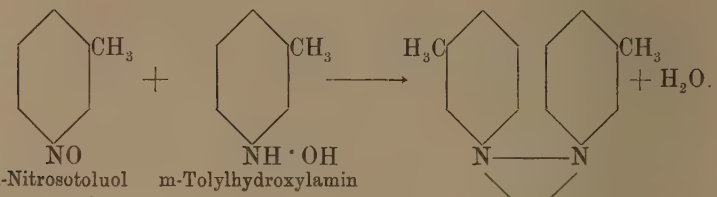
α) Aminbildung infolge von verminderter Kondensationsgeschwindigkeit von Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen.

Nach den Beobachtungen von Bamberger und Rising[1]) setzen Methylgruppen in o- oder p-Stellung zur Nitroso- bezw. Hydroxylaminogruppe die Vereinigungsgeschwindigkeit der Nitroso- und β-Hydroxylaminoverbindungen herab, während Methylgruppen in m-Stellung zur —NO- bezw. —NH·OH-Gruppe auf die Azoxybildungsgeschwindigkeit ohne Einfluß sind. Eine Methylgruppe in o- oder p-Stellung bewirkt sichtbare, je eine Methylgruppe in o- und p-Stellung bedingen stärkere und in o- und o′-Stellung sehr starke Verzögerung dieser Reaktion. Beim Nitroso- und β-Hydroxylaminomesitylen ist der antireaktive Einfluß der drei in o-, o′- und p-Stellung zur —NO— bezw. —NH·OH-Gruppe befindlichen Methylgruppen so stark, daß diese beiden Verbindungen sich überhaupt nicht zum Azoxymesitylen vereinigen. Die von Bamberger und Rising untersuchten Verbindungen seien in der Reihenfolge angeführt, in welcher der die Azoxybildungsgeschwindigkeit lähmende Einfluß der Methylgruppen zur Geltung kommt:

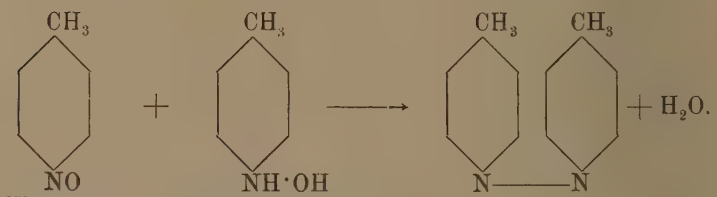


Nitrosobenzol β-Phenylhydroxylamin Azoxybenzol.

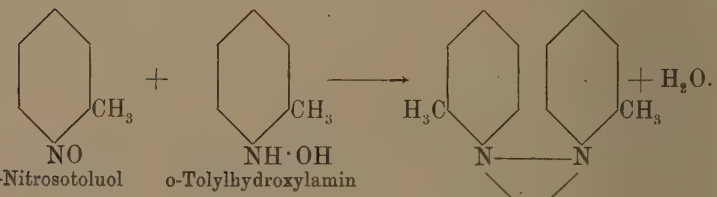
[1]) Bamberger und Rising, Ann. **316**, 257 [1901]; J. d. Elektrochem. **11**, 756—758 [1906].

2. 

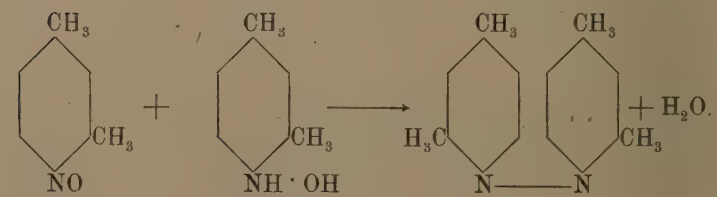
m-Nitrosotoluol — m-Tolylhydroxylamin — m-Azoxytoluol.

3. 

p-Nitrosotoluol — p-Tolylhydroxylamin — p-Azoxytoluol.

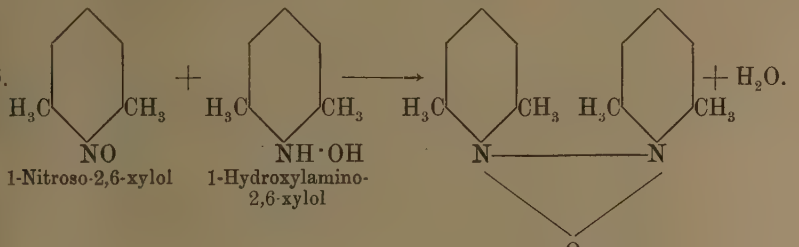
4. 

o-Nitrosotoluol — o-Tolylhydroxylamin — o-Azoxytoluol.

5. 

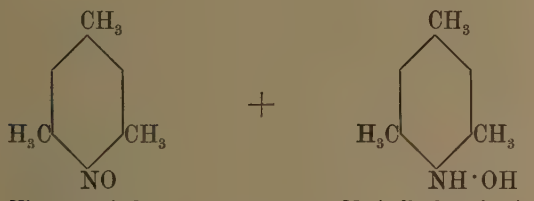
1-Nitroso-2,4-xylol — 1-Hydroxylamino-2,4-xylol — 1-Azoxy-2,4-xylol.

6.



1-Nitroso-2,6-xylol — 1-Hydroxylamino-2,6-xylol — 1-Azoxy-2,6-xylol.

7.



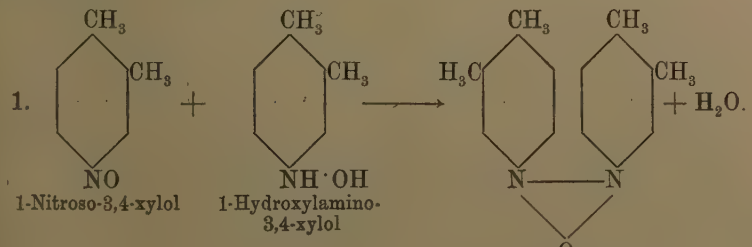
Nitrosomesitylen — Mesitylhydroxylamin

reagieren nicht miteinander.

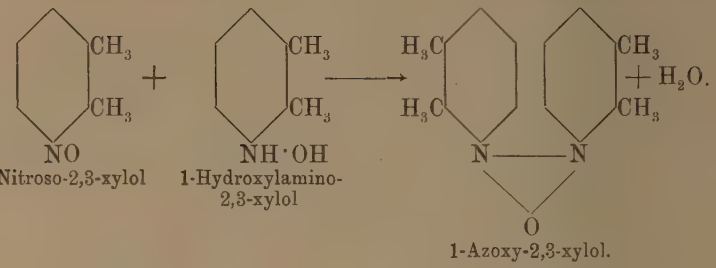
Befindet sich außer in o- oder p-Stellung gleichzeitig noch eine Methylgruppe in m-Stellung zur NO- bezw. NH·OH-Gruppe, so scheint letztere die verzögernde Wirkung der o- bezw. p-ständigen Methylgruppe zu vermindern.

So bilden sich 1-Azoxy-3,4-xylol, 1-Azoxy-2,3-xylol und 1-Azoxy-2,5-xylol rascher aus den entsprechenden Nitroso- und β-Hydroxylaminverbindungen als o-Azoxytoluol bezw. 1-Azoxy-2,4-xylol, und 1-Azoxy-3,4-xylol entsteht schneller als p-Azoxytoluol. Folgende Formeln mögen die Bildung der eben genannten Azoxyverbindungen wiedergeben:

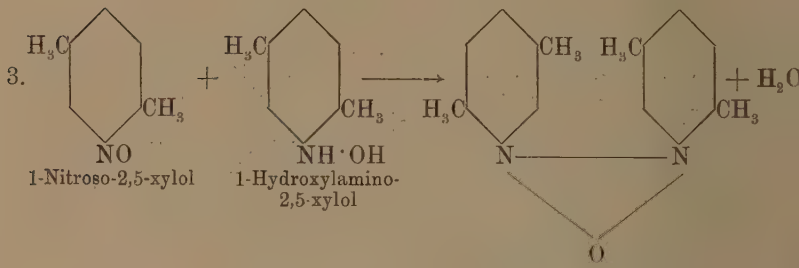
1.



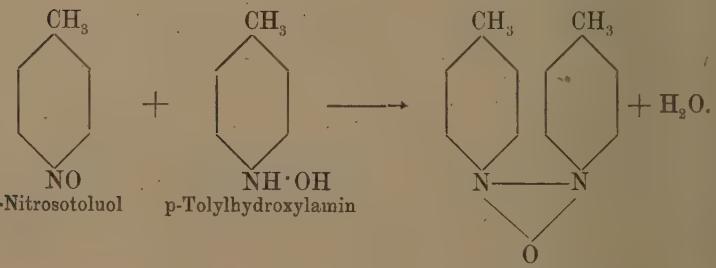
1-Nitroso-3,4-xylol — 1-Hydroxylamino-3,4-xylol — 1-Azoxy-3,4-xylol.

2. 

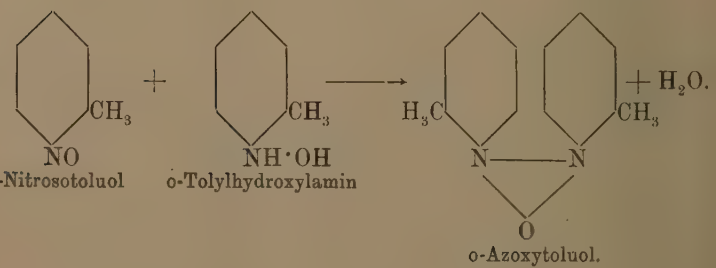
1-Nitroso-2,3-xylol 1-Hydroxylamino-2,3-xylol 1-Azoxy-2,3-xylol.

3. 

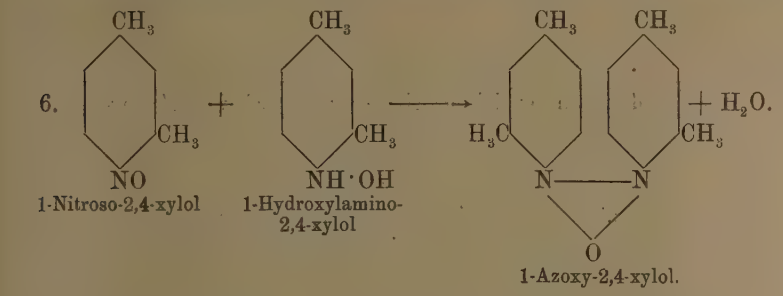
1-Nitroso-2,5-xylol 1-Hydroxylamino-2,5-xylol 1-Azoxy-2,5-xylol.

4. 

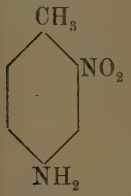
p-Nitrosotoluol p-Tolylhydroxylamin p-Azoxytoluol.

5. 

o-Nitrosotoluol o-Tolylhydroxylamin o-Azoxytoluol.



Dieser von Bamberger und Rising beobachtete dynamische Einfluß der Methylgruppe auf die Bildung von Azoxyverbindungen kommt auch bei der elektrochemischen Reduktion von aromatischen Nitroverbindungen zur Geltung, wie nach den Erläuterungen auf S. 202 leicht einzusehen ist. Während bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkoholisch-alkalischer Lösung zu Azobenzol Anilin nur in Spuren auftritt, werden unter den gleichen Bedingungen bei der Reduktion des o-Nitrotoluols 7% o-Toluidin und bei der des p-Nitrotoluols sogar 9% p-Toluidin erhalten[1]). Deutlich zum Ausdruck kommt der die Azoxykondensation verzögernde Einfluß der in o-Stellung zur Nitrogruppe befindlichen Methylgruppe auch bei der Reduktion von m-Nitro-p-toluidin



. Schon Elbs und Schwarz[2]) fanden, daß bei der Reduktion des m-Nitro-p-toluidins in alkalischer Lösung beträchtliche Mengen Toluylendiamin entstehen. Wie aus den Versuchen von Stohr[3]) hervorgeht, nimmt die Menge des Toluylendiamins mit Erhöhung der Stromdichte[4]) zu. Dies ist begreiflich, da nach dem oben Dargelegten schnelle Reduktion in demselben Sinne wie Verlangsamung der Azoxybildung wirkt. Bei der Reduktion des m-Nitro-o-toluidins

---

[1]) E. Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

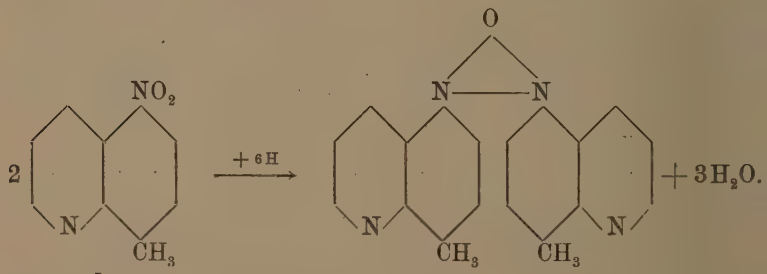
[2]) Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. 5, 113; J. d. Elektrochem. 5, 440 [1897].

[3]) E. Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

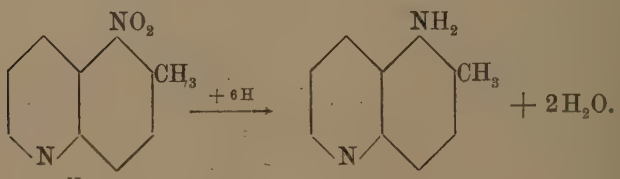
[4]) Siehe die Tabelle S. 174.

dagegen erhielten Elbs und Schwarz[1]) nur wenig Toluylendiamin. Die Methylgruppe in o-Stellung scheint also einen stärker verzögernden Einfluß auf die Azoxykondensation auszuüben als die in p-Stellung zur Nitrogruppe befindliche.

Interessante Beobachtungen konnten Elbs[2]) und Zöckler[3]) bei der Reduktion einiger Nitrotoluchinoline machen. Während sich ana-Nitro-o-toluchinolin (I) bei der Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung ganz normal verhielt, d. h. Azoxy-, Azo- und Hydrazotoluchinolin lieferte, konnten aus dem ana-Nitro-p-toluchinolin (II) und dem ana-Nitro-o-p-xylochinolin (III) nur die entsprechenden Amine erhalten werden, in welcher Weise die Versuchsbedingungen auch geändert wurden. Folgende Gleichungen mögen die in Frage kommenden Vorgänge wiedergeben:



I.

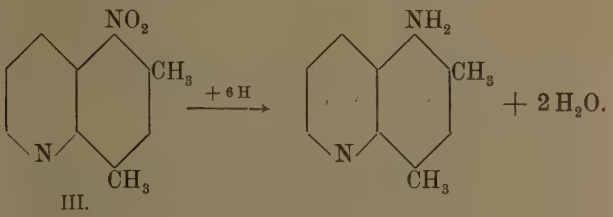


II.

[1]) Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. **7**, 144 [1900].

[2]) Elbs, Z. f. Elektrochem. **10**, 579 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 756 bis 758 [1906].

[3]) Zöckler, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.



III.

Das verschiedene Verhalten dieser drei Nitrochinoline erklärt Elbs[1]) unter Berücksichtigung der oben erwähnten Bamberger-schen Beobachtungen auf stereochemischer Grundlage. Nach Elbs ist bei dem ana-Nitroso-p-toluchinolin und bei dem ana-Hydroxyl-amino-p-toluchinolin die Azoxykondensation „sterisch behindert" und zwar durch die Methingruppe des Pyridinrings in der einen o-Stellung und durch die —CH_3-Gruppe in der anderen o-Stellung zur —NO- bezw. —NH·OH-Gruppe. Beim ana-Nitroso- und ana-Hydroxyl-amino-o-p-xylochinolin wird der sterisch behindernde Einfluß der beiden Gruppen noch verstärkt durch die in p-Stellung zur NO- bezw. NH·OH-Gruppe befindliche CH_3-Gruppe. Beim ana-Nitro-o-toluchinolin ist eine sterische Behinderung der Azoxykondensation ausgeschlossen, da eine o-Stellung zur —NO- bezw. NH·OH-Gruppe frei ist.

Aehnliche Verhältnisse wie beim ana-Nitro-p-toluchinolin walten scheinbar auch bei dem ana-Nitro-p-chlorchinolin ob:

dessen Ueberführung in eine Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindung nach den Angaben von Weinerth[2]) bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung ebenfalls nicht gelingt.

---

[1]) Elbs, Z. f. Elektrochem. **10**, 579 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 756 bis 758 [1906].

[2]) Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

β) Aminbildung infolge von Vergrößerung der Reduktionsgeschwindigkeit.

Die Versuche von Chilesotti[1]) haben gezeigt, daß β-Arylhydroxylamine von Kupferpulver außerordentlich rasch zu Aminen reduziert werden. Wir können daher die Reduktionsgeschwindigkeit der β-Arylhydroxylamine bei der Reduktion in alkalischer Lösung sehr vergrößern, wenn wir Kupferpulver zum Katholyten fügen. Das Kupferpulver reduziert die durch die Wirkung der Kathode erzeugten β-Arylhydroxylamine in dem Maße, wie sie entstehen, zu Aminen und entzieht sie so der Kondensation mit den Nitrosoverbindungen. Die Ueberführung von Nitroverbindungen in Amine durch Reduktion in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Kupferpulver ist eine Erfindung der Firma Boehringer & Söhne und ist in den D.R.P. 130742 und 131404[2]) niedergelegt. Nach Angaben des D.R.P. 130742 werden die Nitroverbindungen in alkalischer Lösung oder alkalisalzhaltiger Suspension an Kupferkathoden, eventuell unter Zusatz von Kupferpulver, zu Aminen reduziert. Als Beispiel ist die glatte Ueberführung von Nitrobenzol in Anilin, von o-Nitrotoluol in o-Toluidin, von m-Nitranilin in m-Phenylendiamin und von α-Nitronaphtalin in α-Naphtylamin angeführt. Der gleiche Effekt wie an Kupferelektroden unter Zusatz von Kupferpulver wird nach dem D.R.P. 131404 erzielt, wenn man Kathoden aus beliebigem Material verwendet und dafür Sorge trägt, daß der Katholyt immer genügende Mengen Kupferpulver oder Kupfersalze enthält. Wie Elbs und Brand[3]) zu dem D.R.P. 130742 bemerkten, ist der in der Patentschrift nur bedingt empfohlene Zusatz von Kupferpulver durchaus nötig, falls gute Ausbeuten an Aminen erhalten werden sollen. Während m-Nitranilin bei der Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung an einer Kupferkathode ohne Zusatz von Kupferpulver als Hauptprodukt m-Azoanilin und nur in untergeordneter Menge m-Phenylendiamin gibt, wird das gesamte m-Nitranilin in m-Phenylendiamin verwandelt, sobald man dem Katholyten Kupferpulver zusetzt. Auch die schon

---

[1]) Chilesotti, Z. f. Elektrochem. 7, 768—773 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 590 [1902].

[2]) Z. f. Elektrochem. 9, 480 [1903]; J. d. Elektrochem. 9, 592 [1904].

[3]) Elbs und Brand, Z. f. Elektrochem. 8, 783 [1902]; J. d. Elektrochem. 9, 592 [1904].

früher erwähnten Versuche von Löb und Moore[1]) stimmen mit den Angaben von Elbs und Brand überein. Löb und Moore erhielten bei der Reduktion von Nitrobenzol in alkalischer Suspension:

an einer Kupferkathode 59,7 % Azoxybenzol und 33,2 % Anilin,
an einer Kupferkathode unter Zusatz von Kupferpulver 40,6 % Azoxybenzol und 52,6 % Anilin.

Buchner[2]) mißt dem Darstellungsverfahren für Amine in alkalischer Lösung eine große wirtschaftliche Bedeutung bei, da es gestattet, die Alkalichloridelektrolyse mit der Herstellung von Aminen zu verknüpfen. Nach seinen Angaben werden jährlich 50000 t Chlorkalk durch elektrolytische Zersetzung von Alkalichloriden erzeugt. Diese Menge entspricht 500 t unverbraucht entweichenden Wasserstoffs. Wenn dieser unter Zuhilfenahme geeigneter Kontaktsubstanzen mit dem Sauerstoff aromatischer Nitroverbindungen verbrannt wird, so werden bei diesem Prozesse 17 Milliarden Kilogramm-Kalorien gewonnen. Diese Wärmemenge gestattet die Heizung der Elektrolyseure und damit Verminderung des Spannungsverbrauchs. Letzterer wird überdies durch die Depolarisationswirkung der Nitroverbindungen vermindert. Nebenher werden noch, bei Reduktion von Nitrobenzol, 9000 t Anilin — etwa $^3/_4$ des Weltverbrauchs — erhalten, so daß 9000 t des bisher dazu benötigten Eisens entbehrt werden können.

γ) Aminbildung infolge Auftretens anomaler Reduktionszwischenprodukte.

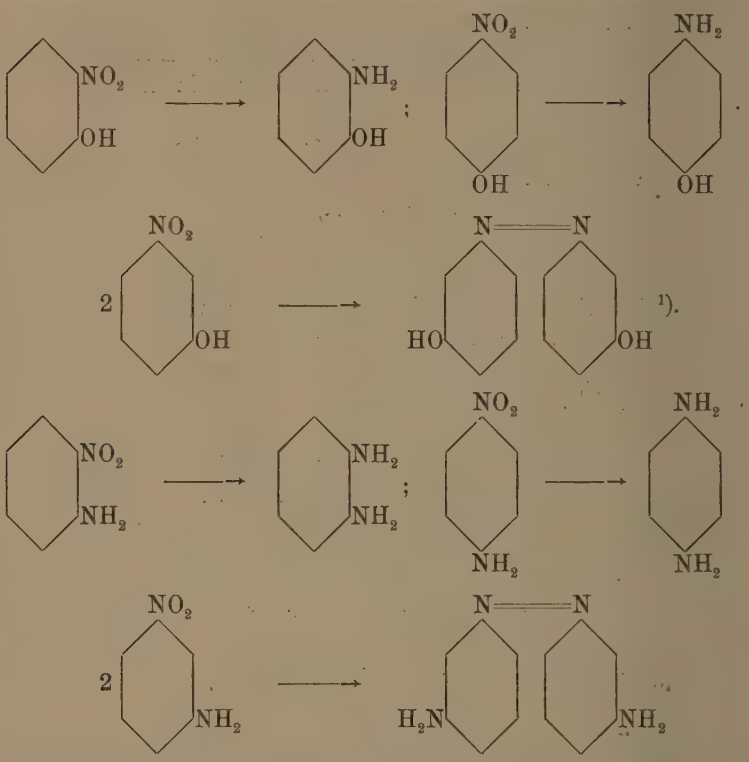
Wie Elbs[3]) fand, verhalten sich o- bezw. p-Nitrophenole und o- bezw. p-Nitroamine bei der Reduktion in alkalischer Lösung insofern abweichend, als sie entgegen dem Haberschen Schema Aminophenole bezw. Diamine geben. m-Nitrophenole und m-Nitroamine hingegen liefern unter den gleichen Bedingungen Azoxyverbindungen bezw. deren Derivate. Folgende Formeln mögen das Verhalten der isomeren Nitrophenole und Nitroamine veranschaulichen:

---

[1]) Löb und Moore, Z. f. phys. Chem. **47**, 418 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 751 [1906].

[2]) Buchner, Bericht des V. internationalen Kongresses für angewandte Chemie zu Berlin 1903, Sektion X, Band IV, S. 594.

[3]) Elbs, Z. f. Elektrochem. **7**, 133 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 462 [1901].



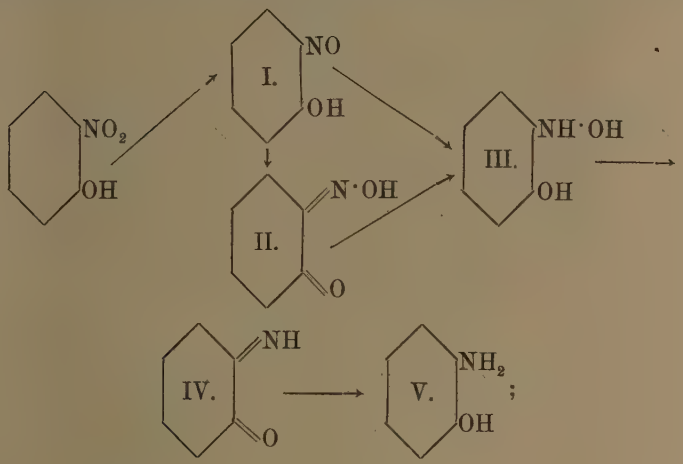
Für das abweichende Verhalten der o- bezw. p-Nitrophenole und o- bezw. p-Nitroamine hat Elbs[2]) eine elegante und durchaus einleuchtende Erklärung gegeben, auf die im folgenden eingegangen werden soll. Nach Elbs lagern sich die normalen Reduktionszwischenprodukte — Nitroso- und β-Hydroxylaminoderivate — in Verbindungen um, die zur Azoxykondensation nicht befähigt sind.

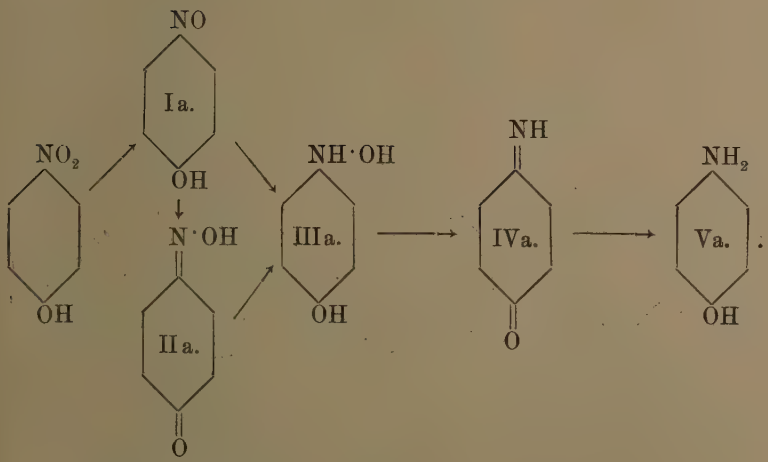
o- und p-Nitrophenole (S. 213) werden an der Kathode in o- bezw. p-Nitrosophenole (I. und Ia.) übergeführt, welche sich in die o- bezw. p-Chinonmonoxime (II. und IIa.) umlagern können. Sowohl Nitrosophenole als auch Chinonmonoxime werden zu o- bezw. p-Hydroxylaminophenolen (III. bezw. IIIa.) reduziert, die unter Wasserverlust in o- bezw. p-Chinonmonimide (IV. bezw. IVa.) übergehen.

[1]) E. Klappert, Z. f. Elektrochem. 8, 791 [1902]; J. d. Elektrochem. 9, 589 [1904].

[2]) Elbs, Z. f. Elektrochem. 7, 133, 141 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 462 [1901].

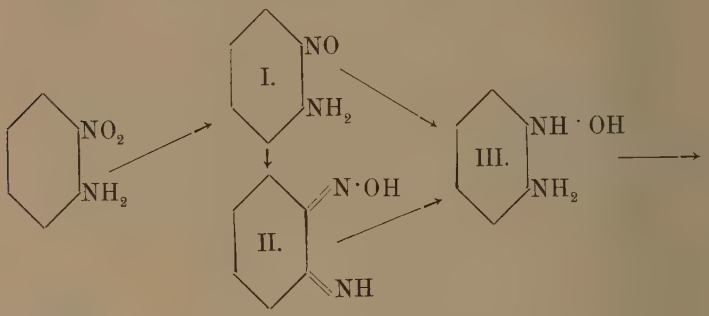
Die Chinonmonimide fallen der Weiterreduktion zu den o- bezw. p-Aminophenolen (V. bezw. Va.) anheim, da weder sie noch die Chinonmonoxime Azoxykörper zu bilden vermögen:

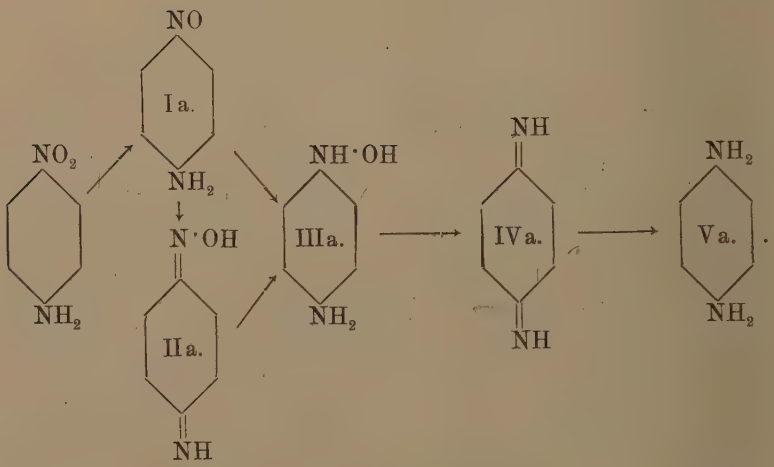




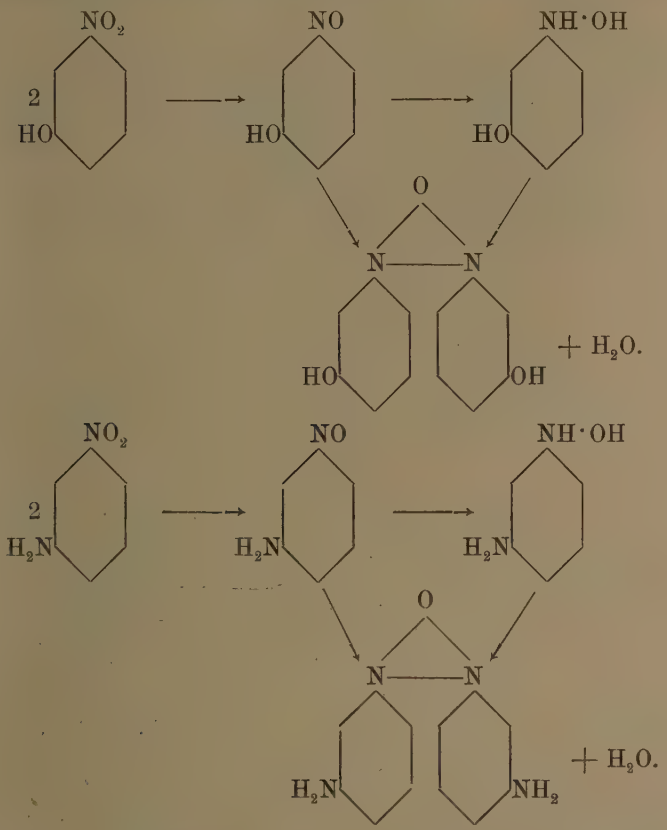
Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den o- und p-Nitroaminen (S. 214). Die als erste Reduktionsstufe entstehenden o- bezw. p-Nitrosoamine (I. bezw. Ia.) können sich in o- bezw. p-Chinonimidoxime (II. bezw. IIa.) umlagern. Nitrosoamine und Chinonimidoxime gehen bei der Reduktion in o- bezw. p-Hydroxylaminoamine (III. bezw. IIIa.) über, die Wasser abspalten und o- bezw.

p-Chinondimide (IV. bezw. IVa.) bilden. Da weder Chinonimidoxime noch Chinondiimide Azoxyverbindungen liefern können, so fallen letztere der Reduktion zu Diaminen (V. bezw. Va.) anheim:





Die m-Nitrophenole bezw. m-Nitraniline können ähnliche Zwischenprodukte nicht liefern, da m-Chinoide sich im allgemeinen nicht bilden. Die Reduktion nimmt also bei diesen Verbindungen den normalen Verlauf:

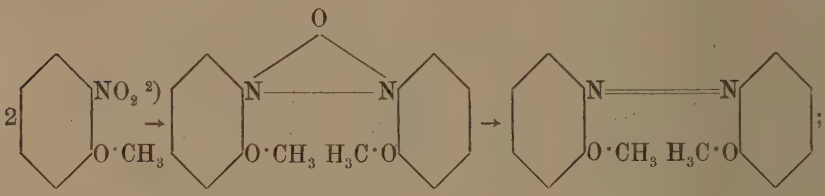


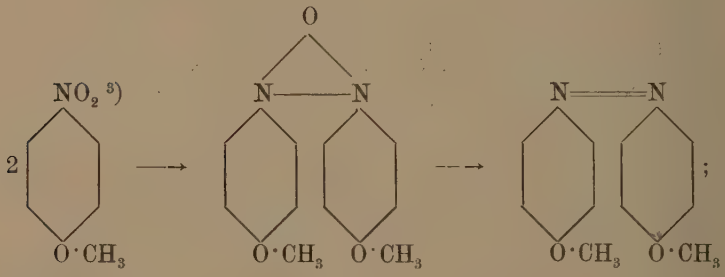
Zu Gunsten der Elbsschen Auffassung sprechen eine ganze Reihe von Tatsachen, die hier kurz erwähnt werden sollen.

1. Die Reduktion der o- bezw. p-Nitrophenole und o- bezw. p-Nitroamine läßt sich — im Gegensatz zu den Nitroverbindungen, welche Azoxyverbindungen etc. liefern, — bis zum Schluß mit sehr hoher Stromdichte durchführen, ohne daß Wasserstoff unbenützt entweicht. Es müssen also als Reduktionszwischenprodukte kräftige Depolarisatoren auftreten. Die obengenannten Chinoide sind aber kräftige Oxydationsmittel.

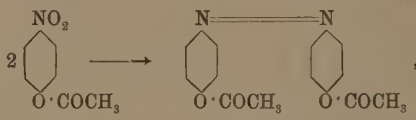
2. Es ist bisher noch auf keine Weise gelungen o- bezw. p-Hydroxylaminophenol oder o- bezw. p-Hydroxylaminoanilin darzustellen. Bei allen Versuchen in dieser Richtung wurden Aminophenole bezw. Phenylendiamine erhalten.

3. Die o- bezw. p-Nitrophenoläther und die acylierten o- und p-Nitraniline liefern bei der Reduktion Zwischenprodukte — Nitrosophenoläther und -acylamine bezw. β-Hydroxylaminophenoläther und -acylamine — ohne die Fähigkeit Chinonoxime, Chinonimidoxime, Chinonimide oder Chinondiimide zu bilden. o- bezw. p-Nitrophenoläther[1]) und o- bezw. p-Nitroacylamine liefern deshalb die normalen Reduktionsprodukte, d. h. Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:





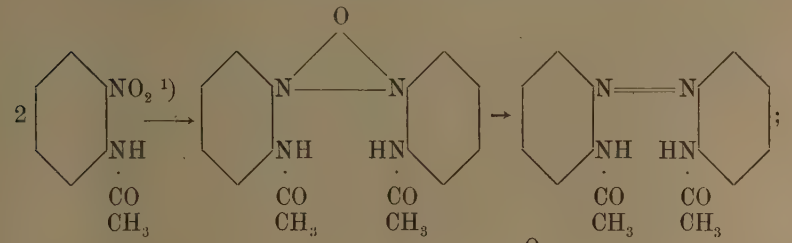
[1]) Den p-Nitrophenoläthern entsprechend werden auch die p-Nitrophenolester p-Azophenolester geben:

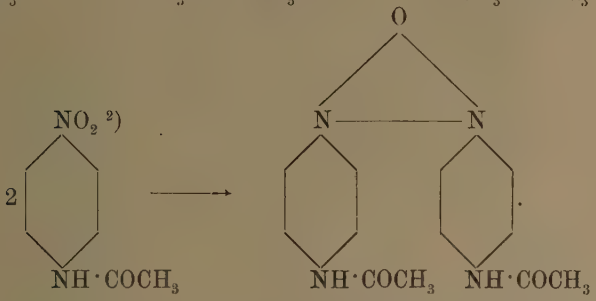


während o-Nitrophenolester entweder o-Azophenolester oder aber auch Benzoxazolderivate geben dürften:

[2]) Häußermann, Chem. Ztg. **17**, 209. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochemie **7**, 146 [1900]. Brand, J. f. pr. Chem. (2) **67**, 145 [1903].

[3]) Elbs und Gaumer, Z. f. Elektrochem. **7**, 146 [1900]. Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

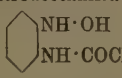




Den primären o- bezw. p-Nitroaminen analog verhalten sich sekundäre und tertiäre o- bezw. p-Nitroamine, d. h. auch sie geben bei der Reduktion in alkalischer Lösung die entsprechenden Diamine. So erhielt Rohde[3]) bei der Reduktion von p-Nitrodiphenylamin p-Aminodiphenylamin:

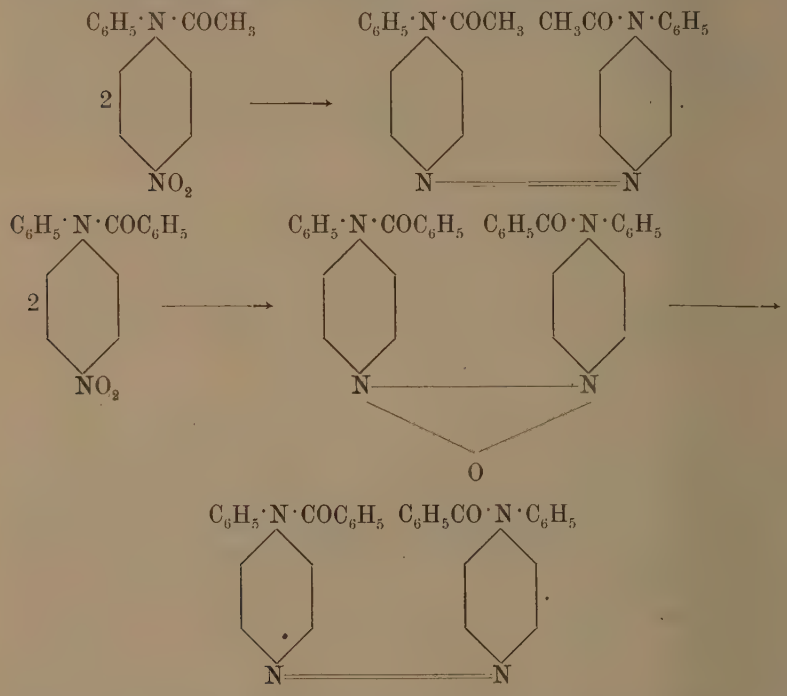
[1]) Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].

[2]) Sonneborn, Z. f. Elektrochem. **6**, 509 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 466 [1901].

Brand und Stohr konnten bei der elektrochemischen Reduktion von o-Nitroacetanilid bezw. p-Nitroacetanilid in fast neutraler Lösung die Bildung von o-Hydroxylaminoacetanilid  und von p-Hydroxylaminoacetanilid feststellen, was mit der Elbsschen Theorie im besten Einklang steht.
Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].

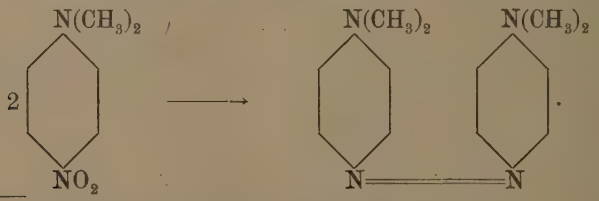
[3]) Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**. 339 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 471 [1901].

während Elbs[1]) aus dem Acetyl-p-Nitrodiphenylamin und Rhode[2]) aus dem Benzoyl-p-Nitrodiphenylamin die entsprechenden Azoxy- bezw. Azoverbindungen erhalten konnten:



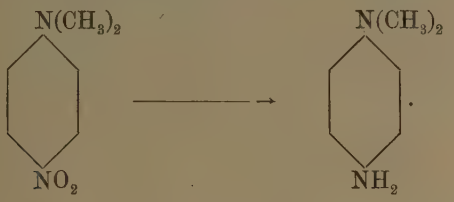
Für das Verhalten der sekundären p-Nitroamine gilt die oben für die primären Amine gegebene Erklärung ohne jede Aenderung.

Von den tertiären p-Nitroaminen ist nur das p-Nitrodimethylanilin untersucht worden. Nach Löb[3]) soll es bei der Reduktion in alkalischer Lösung in p-Azodimethylanilin übergehen:

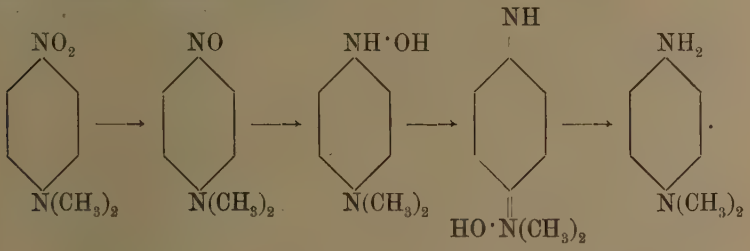


[1]) Elbs, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].
[2]) Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 338 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 471 [1901].
[3]) Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 459 [1899]; J. d. Elektrochem. **6**, 377 [1900].

Rohde[1]) gelang es nicht, p-Nitrodimethylanilin in p-Azodimethylanilin überzuführen. Er erhielt in Uebereinstimmung mit der Elbsschen Theorie p-Aminodimethylanilin:

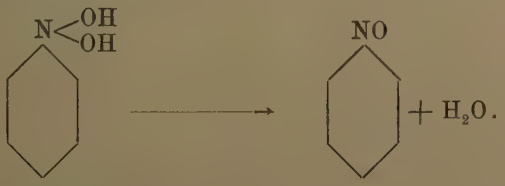


Für den Reduktionsverlauf der tertiären p-Nitroamine muß das für den Reduktionsverlauf der primären Amine gegebene Schema in folgender Weise modifiziert werden:



Das p-Hydroxylaminodimethylanilin lagert sich also in ein Chinonimidoximderivat um, das keine Azoxyverbindungen liefern kann und daher zum p-Aminodimethylanilin reduziert wird.

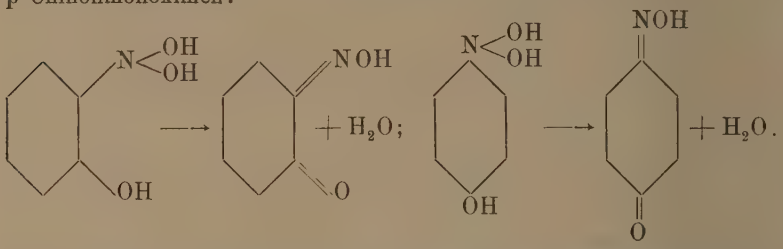
Der Elbsschen Erklärung für die Umwandlung von o- und p-Nitrophenolen bezw. Nitroaminen kann man auch folgende Form geben, falls man die Dihydroxylaminoverbindungen[2]) als erste Reduktionsstufe der Nitrokörper ansieht: Beim Phenyldihydroxylamin findet unter Bildung von Nitrosobenzol Wasserabspaltung innerhalb der $-N(OH)_2$-Gruppe statt:



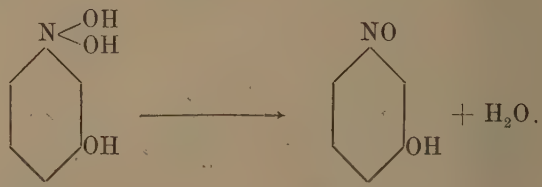
[1]) Rohde, Z. f. Elektrochem. 7, 145, 328—332, 338—341 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 468 [1901].

[2]) Vergl. diese Monographie S. 73.

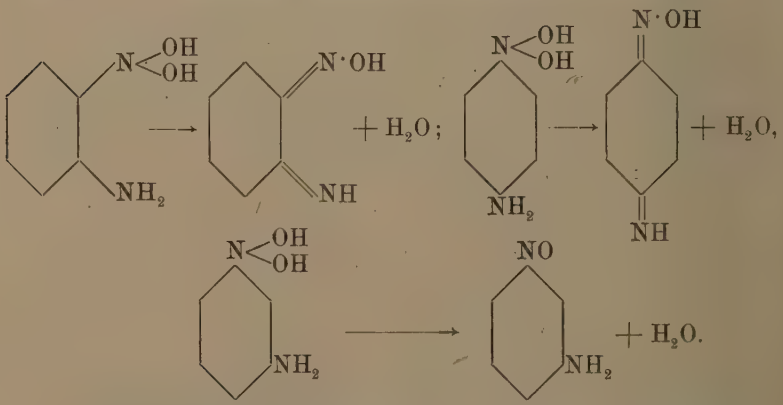
Bei den o- und p-Oxyphenyldihydroxylaminen hingegen beteiligen sich an der Wasserabspaltung eine OH-Gruppe der $-N<^{OH}_{OH}$-Gruppe und das Wasserstoffatom der Phenolgruppe unter Bildung von o- und p-Chinonmonoximen:



Beim m-Oxyphenyldihydroxylamin verläuft die Wasserabspaltung genau so wie beim Phenyldihydroxylamin, da sich m-Chinoide im allgemeinen nur schwer bilden:



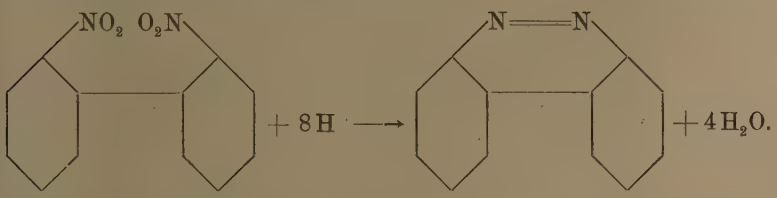
Den o- bezw. p-Oxyphenyldihydroxylaminen entsprechend verhalten sich die o- bezw. p-Aminophenyldihydroxylamine, während die m-Aminophenyldihydroxylamine m-Aminonitrosoverbindungen liefern:



Die folgenden Reduktionsphasen decken sich mit den von Elbs angenommenen.

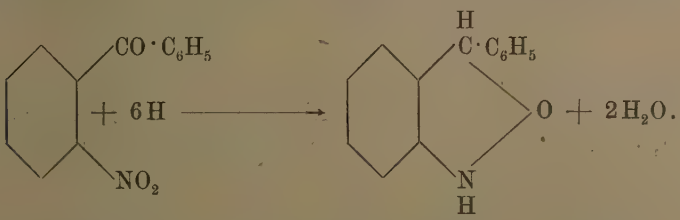
b) Bildung heterozyklischer Verbindungen.

Manche Nitroverbindungen liefern infolge ihrer eigenartigen Konstitution bei der kathodischen Reduktion in alkalischer Lösung heterozyklische Verbindungen. So erhielt Wohlfarth[1]) bei der Reduktion des o-o'-Dinitrobiphenyls nach der Elbsschen Methode in alkalischer Lösung Phenazon:



Es findet also intramolekulare Azobildung statt. Der Vorgang entspricht ganz dem Haberschen Schema. Auf die gleiche Weise wie Wohlfahrt stellten Ullmann und Dieterle[2]) eine Reihe von Derivaten des Phenazons dar, die am Schluß dieses Abschnittes (S. 289) angeführt sind.

Die Reduktion von m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzophenon in alkalischer Lösung verläuft nach den Angaben von Elbs und Wogrinz[3]) ganz normal, ohne daß die Karbonylgruppe angegriffen wird. Anders verhält sich unter ähnlichen Bedingungen o-Nitrobenzophenon, welches nach den Untersuchungen von C. Bäzner und A. Gardiol[4]) bei der Reduktion in alkalischer Lösung an Bleielektroden Anhydro-o-hydroxylaminodiphenylkarbinol gibt:



[1]) Wohlfahrt, Journ. f. pr. Chem. **65**, 295 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 591 [1904].

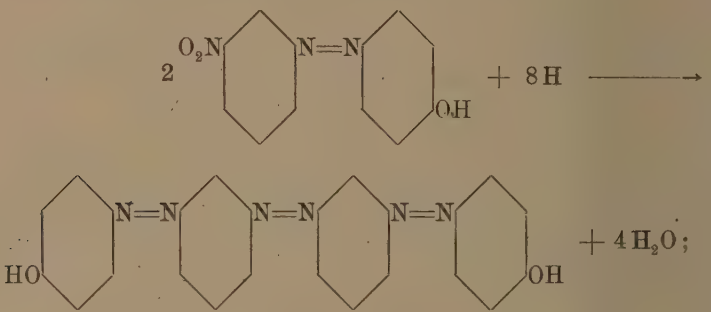
[2]) F. Ullmann und Dieterle, Ber. Ber. **37**, 23—36 [1904]; J. d. Elektrochemie **11**, 759 [1906].

[3]) Elbs und Wogrinz, Z. f. Elektrochem. **9**, 428 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 753 [1905].

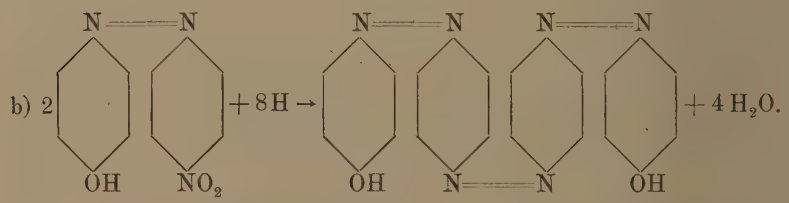
[4]) C. Bäzner und A. Gardiol, Ber. Ber. **39**, 2514 [1906]; Z. f. Elektrochem. **12**, 685 [1906].

Interessante Resultate erhielt Elbs bei der gemeinsam mit Keiper[1]) und Hesselmann[2]) ausgeführten Untersuchung über das Verhalten von Nitroazoverbindungen bei der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Lösung. Während m- und p-Nitroazoverbindungen die entsprechenden Trisazoverbindungen geben, gehen die o-Nitroazoverbindungen in Phentriazoloxyde bezw. Phentriazole über. Folgende Gleichungen mögen das verschiedene Verhalten der drei isomeren Nitroazoverbindungen wiedergeben:

a)

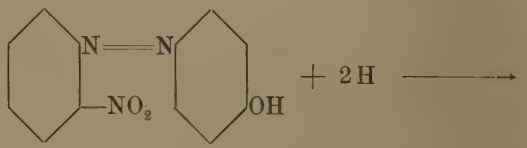


b)



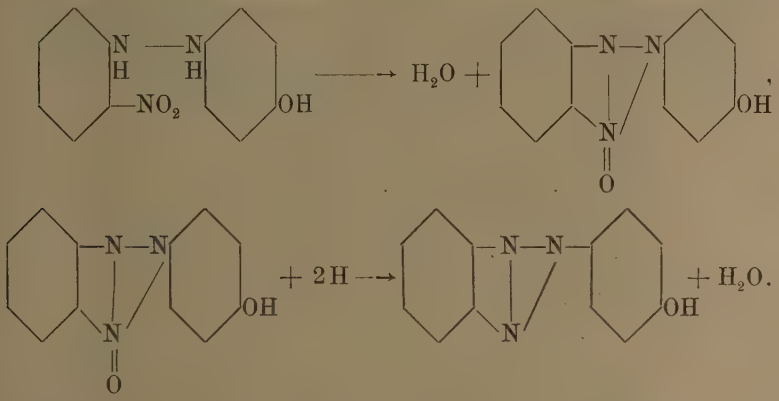
Beim o-Nitroazophenol hingegen findet nach Elbs und Keiper erst Reduktion der Azo- zur Hydrazogruppe statt. Das entstandene o-Nitrohydrazophenol spaltet Wasser ab und geht in Phenolphentriazoloxyd über, das zum Phenolphentriazol weiterreduziert wird, falls man den Strom nicht rechtzeitig unterbricht:

c)



[1]) Elbs und Keiper, Journ. f. pr. Chem. (2) **67**, 580—584 [1903]; J. Elektrochem. **10**, 764 [1905]. Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

[2]) Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.



Die Darstellung des Phenolphentriazoloxyds gelingt nach Hesselmann nur dann, wenn man bei niedriger Stromdichte arbeitet und den Strom nach Einleiten der berechneten Strommenge unterbricht. Die von Keiper und Hesselmann auf Veranlassung von Elbs hergestellten Triazole sind auf S. 291 zusammengestellt.

Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-laktylaminophenetol erhielt Mette[1]) ein Chinoxalinderivat, das auch bei der Reduktion in saurer Lösung nach dem Boehringerschen Verfahren entsteht und schon auf S. 121 dieser Monographie beschrieben worden ist.

4. Zusammenstellung der bisher in alkalischer Lösung reduzierten Mononitroverbindungen.

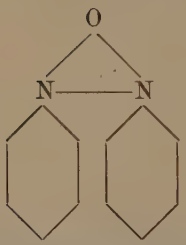
A. Nitrokohlenwasserstoffe.

Die Nitrokohlenwasserstoffe liefern bei der elektrochemischen Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung je nach den Versuchsbedingungen vorwiegend Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. Von Azoxyverbindungen lassen sich in alkoholisch-alkalischer Lösung nur diejenigen in guter Ausbeute gewinnen, welche in wäßrigem Alkohol schwer löslich sind und deshalb während der Reduktion ausfallen. Für die Darstellung mancher Azoxyverbindungen hat sich die Reduktion der in verdünnter Natronlauge suspendierten Nitroverbindungen gut bewährt. Amine entstehen, wenn man nach dem Elbsschen Verfahren arbeitet, im allgemeinen nur in geringer Menge;

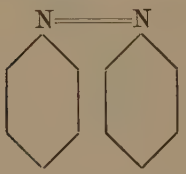
[1]) Mette, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

fügt man dagegen dem Katholyten Kupferpulver zu, so gelingt es auch in alkalischer Lösung die Nitroverbindungen in Amine zu verwandeln.

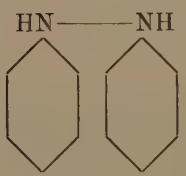
1. Nitrobenzol.



: Azoxybenzol. (In guter Ausbeute nur bei der Reduktion von in Natronlauge suspendiertem Nitrobenzol oder in alkoholisch-alkalischer Lösung bei konstantem Kathodenpotential von —0,93 Volt.)



: Azobenzol. (Ausbeute 95 %.)

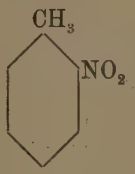


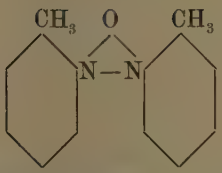
: Hydrazobenzol. (Ausbeute 80—90 %.)

: Anilin. (Entsteht bei der Reduktion nach Elbs nur in Spuren. Gute Ausbeute von Anilin erhält man beim Arbeiten nach dem D.R.P. 130742 oder 131404 in Gegenwart von Kupferpulver.)

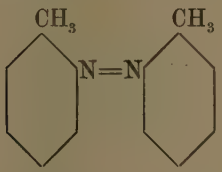
Häußermann, Chem. Ztg. **17**, 129 [1893]. Elbs, Chem. Ztg. **17**, 209 [1893]. Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 108 [1898]; J. d. Elektrochem. **5**, 436 [1899];

Z. f. angew. Chem. 969 [1898]. Löb, Z. f. Elektrochem. **7**, 300—304, 320—328, 333—338 [1900]; Z. f. phys. Chem. **34**, 641—668 [1900]. Löb und Moore, Z. f. phys. Chem. **47**, 418 [1904]. Löb, Z. f. Elektrochem. **3**, 471 [1897]. Haber, Z. f. Elektrochem. **4**, 506 [1898]. Haber und Schmidt, Z. f. phys. Chem. **32**, 271 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 251, 459 [1901].

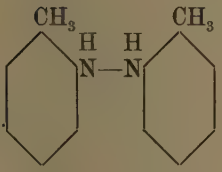
2. o-Nitrotoluol. 



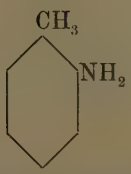
: o-Azoxytoluol. (In guter Ausbeute nur bei der Reduktion von in Natronlauge suspendiertem o-Nitrotoluol.)



: o-Azotoluol. (Ausbeute 90—95 %.)

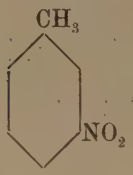


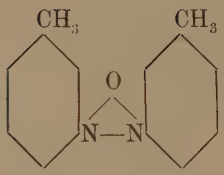
: o-Hydrazotoluol. (Ausbeute 85—90 %.)

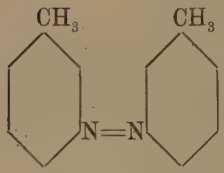


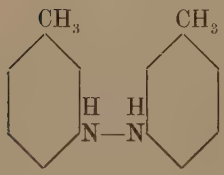
: o-Toluidin. (Beim Arbeiten nach dem Elbsschen Verfahren entstehen 7 %; gute Ausbeute erhält man nach dem D.R.P. 130742 oder 131404 in Gegenwart von Kupferpulver.)

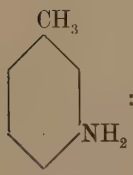
Häußermann, Chem. Ztg. **17**, 129 [1893]. Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 110 [1898]. Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 459 [1899]; J. d. Elektrochem. **5**, 436 [1899].

3. m-Nitrotoluol. 


: m-Azoxytoluol. (Ausbeute siehe S. 177.)

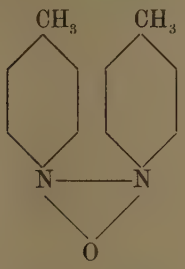

: m-Azotoluol. (Ausbeute 91 %.)


: m-Hydrazotoluol. (Ausbeute 70 %.)

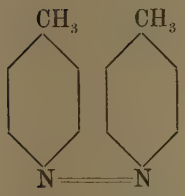

: m-Toluidin. (Nebenprodukt bei der Darstellung des m-Azoxytoluols.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **5**, 322 [1899]; J. d. Elektrochem. **5**, 437 [1899]. Löb und Schmitt, Z. f. Elektrochem. **10**, 756—764 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 752 [1905].

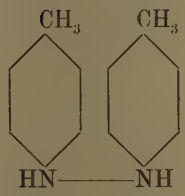
4. p-Nitrotoluol.



: p-Azoxytoluol.



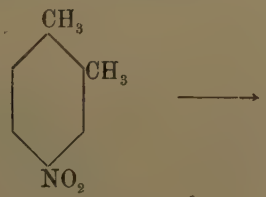
: p-Azotoluol. (Ausbeute 96 %.)

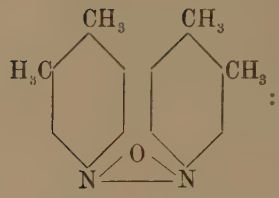


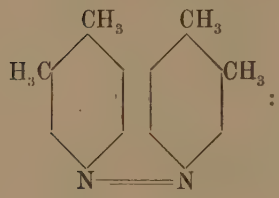
: p-Hydrazotoluol. (Ausbeute quantitativ.)

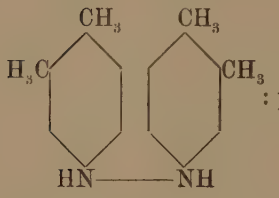
: p-Toluidin. (Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Azotoluol [9 %], und bei der Reduktion von in Natronlauge suspendiertem p-Nitrotoluol.)

Elbs, Chem. Ztg. **17**, 209; Z. f. Elektrochem. **4**, 499 [1898]; Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 110 [1898]. Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 459 [1899]; J. d. Elektrochem. **5**, 13 u. 436 [1898/1899]. Löb und Schmitt, Z. f. Elektrochem. **10**, 756—764 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 752 [1905].

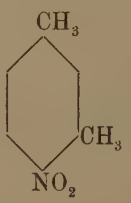
5. p-Nitro-o-xylol. 

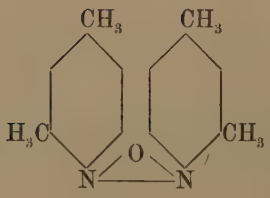

: p-Azoxy-o-xylol.

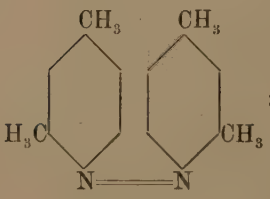

: p-Azo-o-xylol. (Ausbeute 90—95 %.)

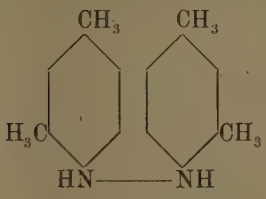

: p-Hydrazo-o-xylol. (Ausbeute 70—80 %.)

Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 110 [1898]; **7**, 135 [1900]; J. d. Elektrochem. **5**, 438 [1899].

6. p-Nitro-m-xylol. 


: p-Azoxy-m-xylol. (Ausbeute 85 %.)

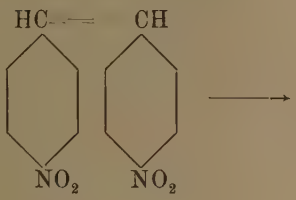

: p-Azo-m-xylol. (Ausbeute 95 %.)

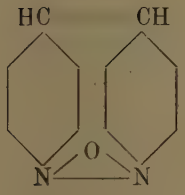


: p-Hydrazo-m-xylol. (Ausbeute 75 %.)

Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901. Elbs und Gaumer, Z. f. Elektrochem. **7**, 136 [1900][1]).

7. p-Dinitrostilben.

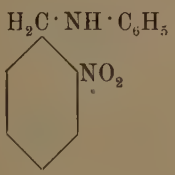


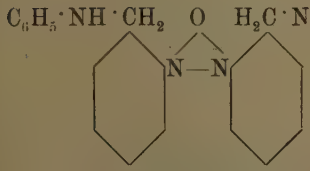


: p-Azoxystilben.

Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 761—762 [1905].

8. o-Nitrobenzylanilin.

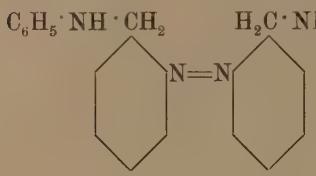




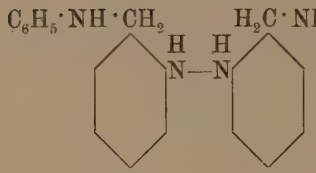
: o-Azoxybenzylanilin. (Ausbeute 17 %. Nebenprodukt bei der Darstellung der Azoverbindung.)

---

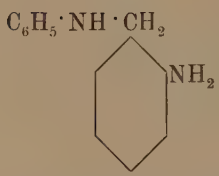
[1]) Die von Elbs in der Z. f. Elektrochem. **7**, 133—138, 141—146 [1900] gegebene Zusammenstellung der bei der Reduktion aromatischer Mononitrokörper in alkalischer Lösung erhaltenen Resultate finden sich ref. im J. d. Elektrochem. **7**, 462 ff. [1901]. Dieses Referat soll im folgenden nicht mehr zitiert werden.



: o-Azobenzylanilin. (Ausbeute 68 %.)

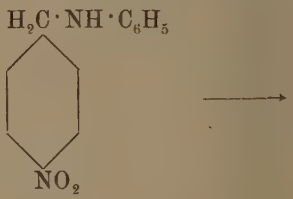


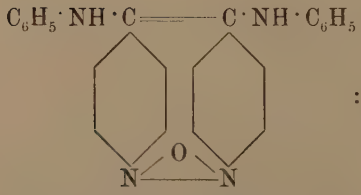
: o-Hydrazobenzylanilin. (Ausbeute 70 %.)



: o-Aminobenzylanilin. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Hydrazoverbindung.)

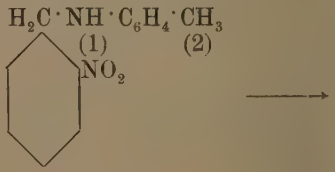
Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901. Elbs und Gaumer, Z. f. Elektrochem. 7, 136 [1900].

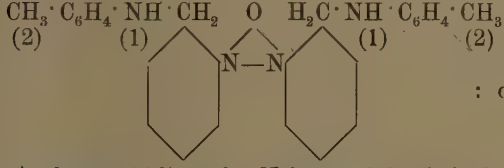
9. p-Nitrobenzylanilin. 



: Dianilido-p-azoxystilben. (Ausbeute quantitativ.)

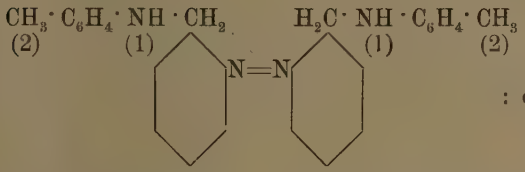
Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901. Elbs und Gaumer, Z. Elektrochem. 7, 136 [1900].

10. o-Nitrobenzyl-o-toluidin. 

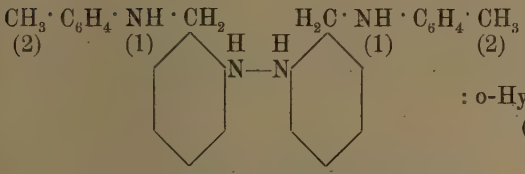


: o-Azoxybenzyl-o-toluidin.

(Ausbeute 11 %, als Nebenprodukt bei der Darstellung der Azoverbindung.)



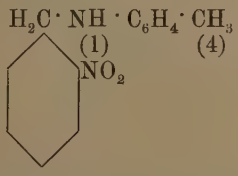
: o-Azobenzyl-o-toluidin.
(Ausbeute 58 %.)

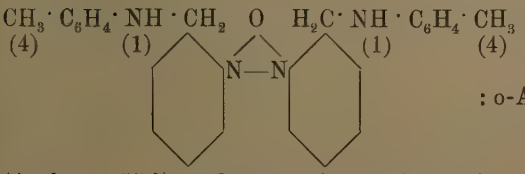


: o-Hydrazobenzyl-o-toluidin.
(Ausbeute 59 %.)

Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

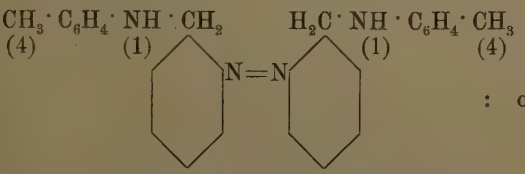
11. o-Nitrobenzyl-p-toluidin.





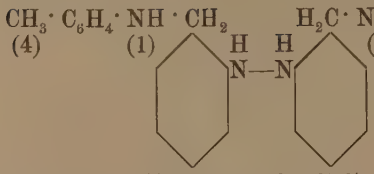
: o-Azoxybenzyl-p-toluidin.

(Ausbeute 55 %, neben der Azoverbindung.)



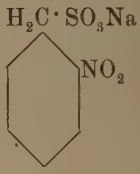
: o-Azobenzyl-p-toluidin.

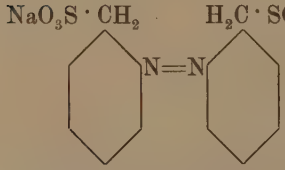
(Ausbeute 23 %, neben dem Azoxyderivat.)



: o-Hydrazobenzyl-p-toluidin. (Ausbeute 60—65 %.)

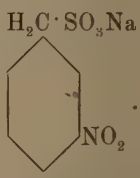
Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

12. o-Nitrobenzylsulfosaures Natrium. 



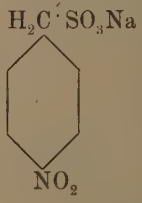
: o-Azobenzylsulfosaures Natrium. (Stoffausbeute je nach den Versuchsbedingungen 17,5—40 %.)

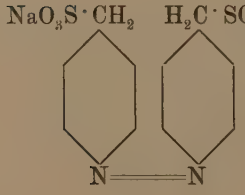
Weiß und Reiter, Ann. **355**, 175—195 [1907].

13. m-Nitrobenzylsulfosaures Natrium. 

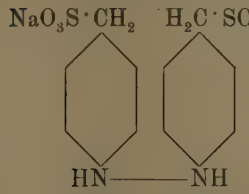
Die Art des Reduktionsproduktes konnte nicht ermittelt werden.

Literatur siehe Nr. 12.

14. p-Nitrobenzylsulfosaures Natrium. 



: p-Azobenzylsulfosaures Natrium. (Ausbeute 75—80 %.)

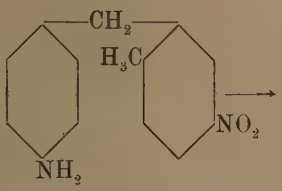


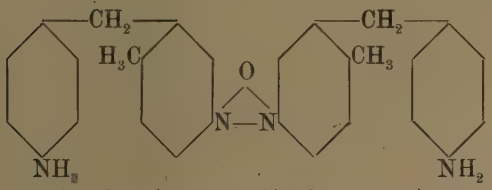
: p-Hydrazobenzylsulfosaures Natrium.

(Seine Bildung ließ sich nur nachweisen.)

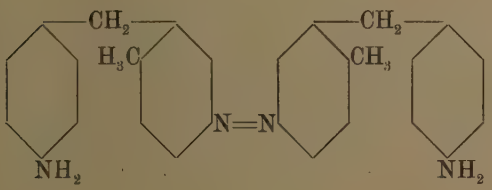
Literatur siehe Nr. 12.

15. m-Nitro-o-tolyl-p-aminophenylmethan.

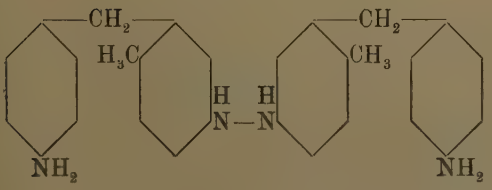




: m-Azoxy-o-tolyl-p-aminophenylmethan. (Ausbeute gut.)



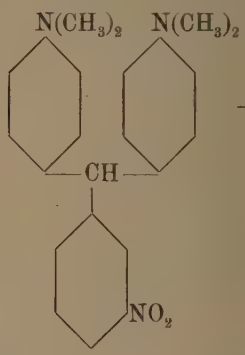
: m-Azo-o-tolyl-p-aminophenylmethan.

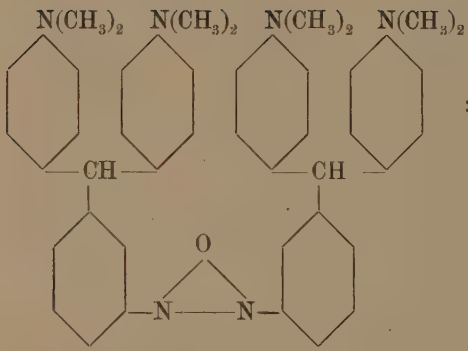


: m-Hydrazo-o-tolyl-p-aminophenylmethan.

Elbs und Friedberger, Z. f. Elektrochem. 7, 136 [1900].

16. m-Nitroleukomalachitgrün.

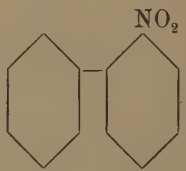


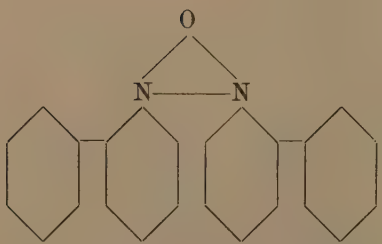


: m-Azoxyleukomalachitgrün.

Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 136–137 [1900].

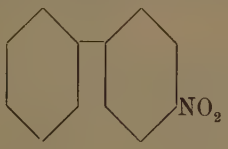
17. o-Nitrobiphenyl.

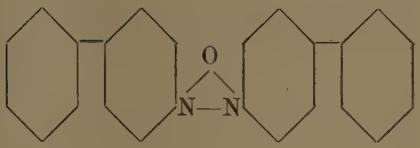




: o-Azoxybiphenyl. (Ausbeute 33 bis 35 %; der größte Teil der Nitroverbindung bleibt unverändert.)

Literatur siehe Nr. 18.

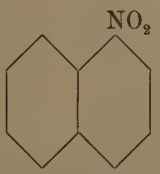
18. p-Nitrobiphenyl.  ——→

 : p-Azoxybiphenyl. (Ausbeute 91%.)

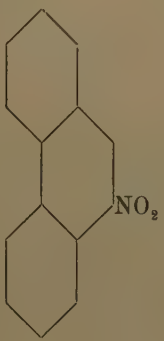
: p-Aminobiphenyl. (In Spuren neben p-Azoxybiphenyl.)

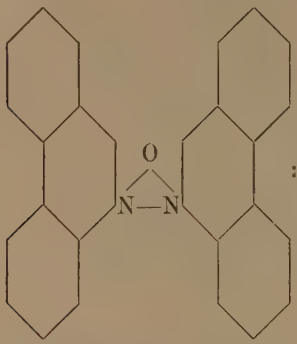
Koch, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900. Elbs und Koch, Z. f. Elektrochem. **7**, 137 [1900].

o-o′-Dinitrobiphenyl und sein Homologen sind auf S. 289 angeführt.

19. α-Nitronaphtalin.  .

Die Reduktionsprodukte des α-Nitronaphtalins konnten mit Sicherheit noch nicht identifiziert werden.

20. 9-Nitrophenanthren.  ——→

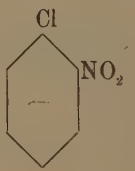


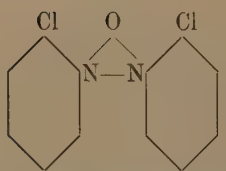
: 9-Azoxyphenanthren.

J. Schmidt und M. Strobel, Ber. Ber. **36**, 2512 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 753 [1905].

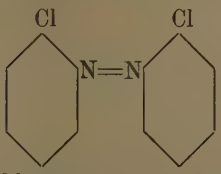
B. Halogenisierte Nitrokohlenwasserstoffe.

Mit Ausnahme derjenigen Verbindungen, die in Orthostellung zur Nitrogruppe ein Halogenatom tragen, zeigt die Reduktion der Halogennitrokohlenwasserstoffe dasselbe Bild wie die der halogenfreien Nitrokohlenwasserstoffe, d. h. sie führt in der Hauptsache zu Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen. Die 1,2-Chlor-, Brom- und Jodnitrobenzole bezw. -toluole liefern neben den Azoxyverbindungen und ihren Derivaten in beträchtlicher Menge die entsprechenden Amine. Gleichzeitig äußert sich die Reaktionsfähigkeit des zur Nitrogruppe orthoständigen Halogenatoms insofern, als parallel mit der Reduktion je nach den Versuchsbedingungen in mehr oder weniger großem Betrage das Halogenatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird und o-Aminophenolderivate entstehen.

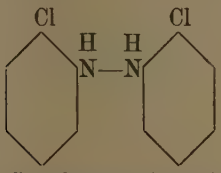
1. o-Chlornitrobenzol. 



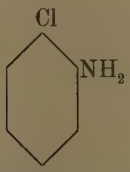
: o-Dichlorazoxybenzol. (Ausbeute 45 %, wenn man in der Kälte reduziert und die Alkalität der Kathodenflüssigkeit durch fortgesetzten Zusatz von Benzoesäure auf ein Minimum beschränkt.)



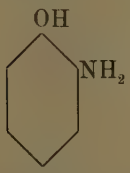
: o-Dichlorazobenzol. (Ausbeute 80 %, auf o-Dichlorazoxybenzol als Ausgangsmaterial bezogen.)



: o-Dichlorhydrazobenzol. (Ausbeute 70 %, auf o-Dichlorazoxybenzol als Ausgangsmaterial bezogen.)



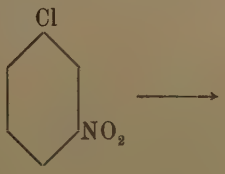
: o-Chloranilin. (Entsteht in alkoholisch-alkalischer Lösung neben dem o-Dichlorazoxybenzol in beträchtlicher, in ammoniakalischer Lösung sogar in vorwiegender Menge.)

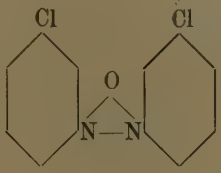


: o-Aminophenol. (Entsteht als Nebenprodukt bei der Reduktion des o-Chlornitrobenzols in alkoholisch-alkalischer Lösung.)

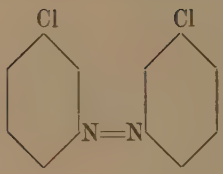
Literatur siehe Nr. 4.

2. m-Chlornitrobenzol.

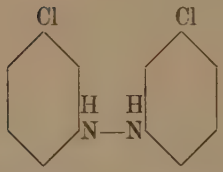




: m-Dichlorazoxybenzol. (Ausbeute 88 %.)



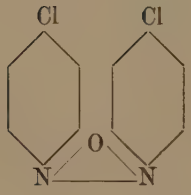
: m-Dichlorazobenzol. (Ausbeute 75 %.)



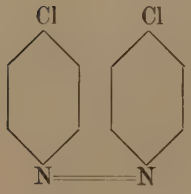
: m-Dichlorhydrazobenzol. (Wurde als m-Dichlorbenzidin — Ausbeute 53 % — isoliert.)

Literatur siehe Nr. 4.

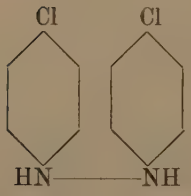
3. p-Chlornitrobenzol.



: p-Dichlorazoxybenzol. (Ausbeute 85 %.)

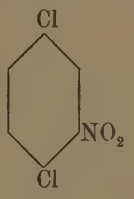


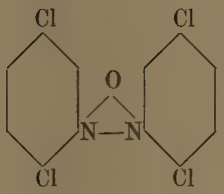
: p-Dichlorazobenzol. (Ausbeute 75 %.)

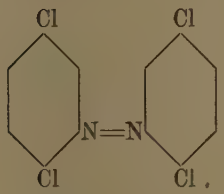


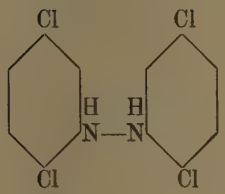
: p-Dichlorhydrazobenzol. (Ausbeute 70 %.)

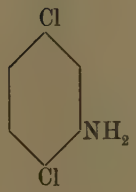
Literatur siehe Nr. 4.

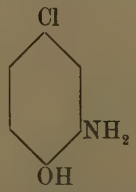
4. p-Dichlornitrobenzol. 


: Tetrachlorazoxybenzol. (Ausbeute 50 %.)

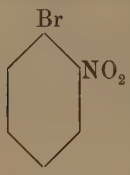

: Tetrachlorazobenzol. (Ausbeute 85 % der angewandten Azoxyverbindung.)

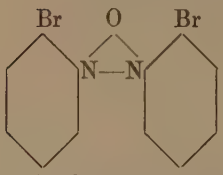

: Tetrachlorhydrazobenzol. (Ausbeute 60 % der angewandten Azoxyverbindung.)


: p-Dichloranilin. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetrachlorazoxybenzols.)

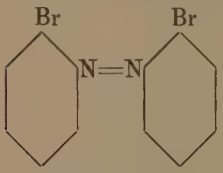

: p-Chlor-o-aminophenol. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Tetrachlorazoxybenzols.)

Wipplinger, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900. Elbs und Wipplinger, Z. f. Elektrochem. 7, 137 [1900].

5. o-Bromnitrobenzol. 



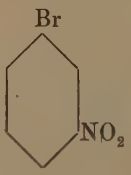
: o-Dibromazoxybenzol. (Ausbeute gering, da sich in der Hauptsache o-Bromanilin bildet.)

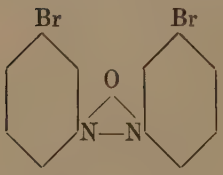


: o-Dibromazobenzol. (Ausbeute gering.)

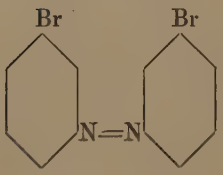
: o-Bromanilin. (Entsteht in beträchtlicher Menge bei der Darstellung der beiden eben genannten Verbindungen.)

Literatur siehe Nr. 9.

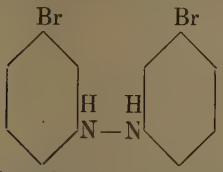
6. m-Bromnitrobenzol. 



: m-Dibromazoxybenzol. (Ausbeute 90 %.)



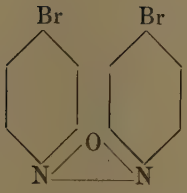
: m-Dibromazobenzol. (Ausbeute 85 %.)



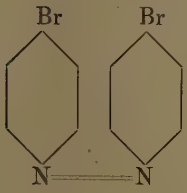
: m-Dibromhydrazobenzol. (In Form von m-Dibrombenzidin in einer Ausbeute von 68 % gewonnen.)

Literatur siehe Nr. 9.

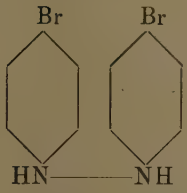
7. p-Bromnitrobenzol.



: p-Dibromazoxybenzol. (Ausbeute 72 %.)

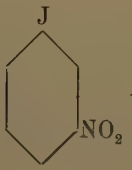


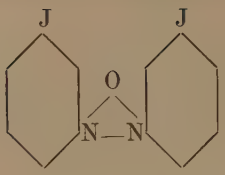
: p-Dibromazobenzol. (Ausbeute 85 %.)



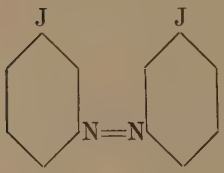
: p-Dibromhydrazobenzol. (Ausbeute 80 %.)

Literatur siehe Nr. 9.

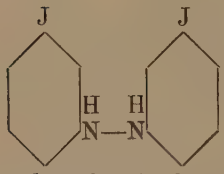
8. m-Jodnitrobenzol. 



: m-Dijodazoxybenzol. (Ausbeute 75 %.)



: m-Dijodazobenzol. (Ausbeute 78 %.)

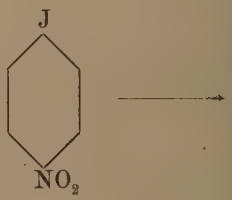


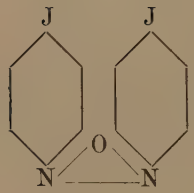
: m-Dijodhydrazobenzol. (Ausbeute gering.

Es wurde sofort in das m-Dijodbenzidin übergeführt.)

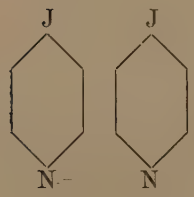
Literatur siehe Nr. 9.

9. p-Jodnitrobenzol.

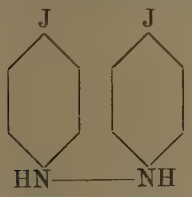




: p-Dijodazoxybenzol. (Ausbeute 70 %.)

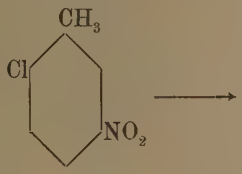


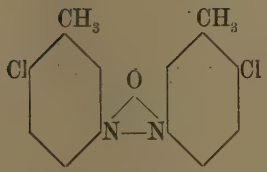
: p-Dijodazobenzol. (Ausbeute 75 %.)



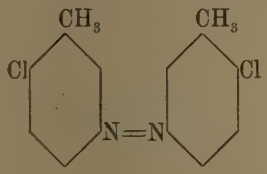
: p-Dijodhydrazobenzol. (Ausbeute gering.)

Elbs und Henze, Z. f. Elektrochem. 7, 138 [1900].

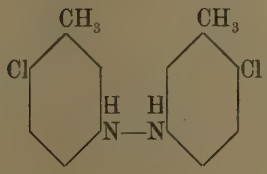
10. 2-Chlor-5-nitrotoluol. 



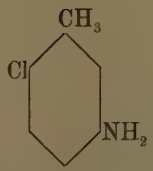
: 2,2′-Dichlor-5,5′-azoxytoluol. (Ausbeute 85 %.)



: 2,2′-Dichlor-5,5′-azotoluol. (Ausbeute gut.)

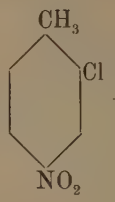


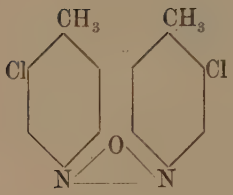
: 2,2′-Dichlor-5,5′-hydrazotoluol. (Ausbeute 75 %.)



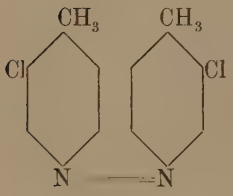
: 2-Chlor-5-aminotoluol. (Entsteht in nachweisbarer Menge bei der Herstellung der vorigen Verbindungen.)

Literatur siehe Nr. 13.

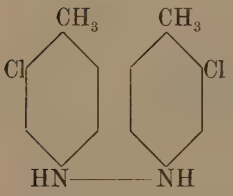
11. 2-Chlor-4-nitrotoluol. 



: 2,2′-Dichlor-4,4′-azoxytoluol. (Ausbeute 92 %.)

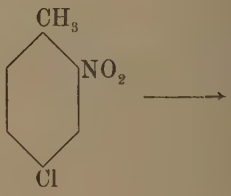


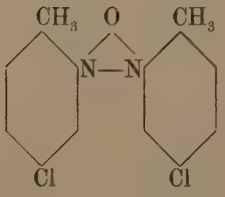
: 2,2′-Dichlor-4,4′-azotoluol. (Ausbeute 80 %.)



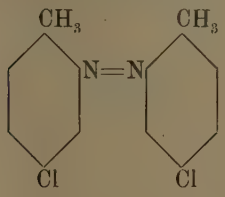
: 2,2′-Dichlor-4,4′-hydrazotoluol. (Ausbeute 70 %.)

Literatur siehe Nr. 13.

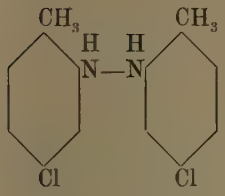
12. 4-Chlor-2-nitrotoluol. 



: 4,4′-Dichlor-2,2′-azoxytoluol. (Ausbeute 87 %.)

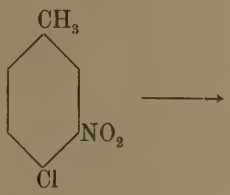


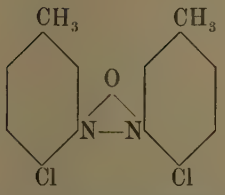
: 4,4′-Dichlor-2,2′-azotoluol. (Ausbeute 83 %.)



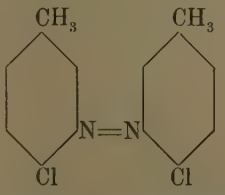
: 4,4′-Dichlor-2,2′-hydrazotoluol. (Ausbeute 75 %.)

Literatur siehe Nr. 13.

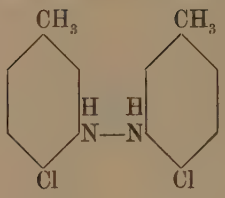
13. 4-Chlor-3-nitrotoluol. 



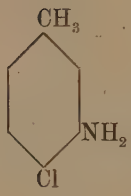
: 4,4′-Dichlor-3,3′-azoxytoluol. (Ausbeute 65 %; die Kathodenflüssigkeit hält man durch fortgesetzten Zusatz von Benzoesäure annähernd neutral.)



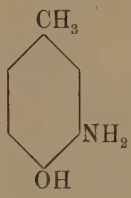
: 4,4′-Dichlor-3,3′-azotoluol. (Ausbeute 60 %; die Alkalität des Katholyten vermindert man durch Zufügen von Essigsäure während der Elektrolyse.)



: 4,4′-Dichlor-3,3′-hydrazotoluol. (Ausbeute 50 %.)



: 4-Chlor-3-aminotoluol



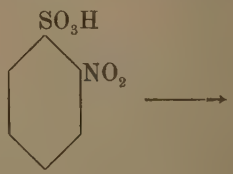
: 4-Oxy-3-aminotoluol

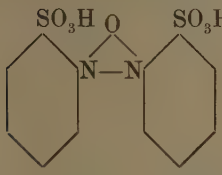
(Entstehen als Nebenprodukte bei der Darstellung der oben genannten Verbindungen.)

Friedberger, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900. Elbs und Friedberger, Z. f. Elektrochem. 7, 141 [1900].

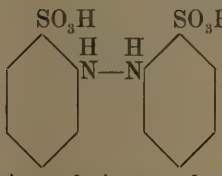
C. Nitrobenzolsulfosäuren und ihre Homologen.

Die Nitrobenzolsulfosäuren und ihre Homologen zeigen mit Ausnahme der o-Nitrobenzolsulfosäure bei der Reduktion ganz normales Verhalten. o-Nitrobenzolsulfosäure liefert in alkalischer Lösung nur geringe Mengen an o-Azoxybenzolsulfosäure, der größte Teil wird in bisher noch nicht identifizierte gefärbte Produkte übergeführt. In ammoniakalischer Lösung wird sie in o-Aminobenzolsulfosäure umgewandelt. Die Reduktion der p-Dinitrostilbendisulfosäure ist insofern anomal, als sie bei energischem Verlaufe zur Azo- bezw. Hydrazotoluolsulfosäure führt. Die p-Azoxystilbendisulfosäure zeigt das gleiche Verhalten wie die p-Dinitrostilbendisulfosäure.

1. o-Nitrobenzolsulfosäure. 



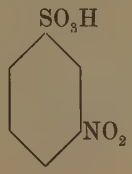
: o-Azoxybenzolsulfosäure. (Nur in Spuren neben stark gefärbten Produkten.)

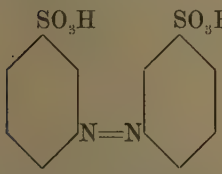


: o-Hydrazobenzolsulfosäure. (Entsteht neben dem Azoxyderivat und wurde beim Ansäuern der Kathodenflüssigkeit gewonnen.)

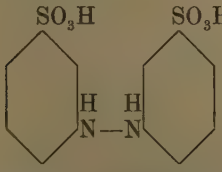
: o-Aminobenzolsulfosäure. (Ausbeute 80 % bei der Reduktion in ammoniakalischer Lösung.)

Elbs und Wohlfahrt, Z. f. Elektrochem. **8**, 789—791 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 587—589 [1904].

2. m-Nitrobenzolsulfosäure. 



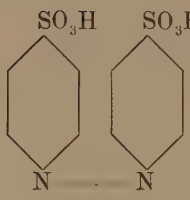
: m-Azobenzolsulfosäure. (Ausbeute quantitativ bei der Reduktion der wäßrigen Lösung des m-nitrobenzolsulfosauren Natriums.)



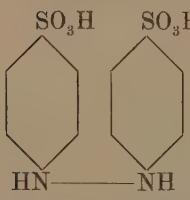
: m-Hydrazobenzolsulfosäure. (Ausbeute gut.)

Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 456—462 [1899]. Elbs und Rougy, Z. f. Elektrochem. **7**, 142 [1900]; J. d. Elektrochem. **6**, 378 [1900]. Wohlfahrt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

3. p-Nitrobenzolsulfosäure.

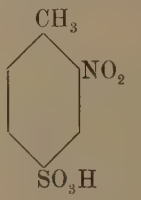


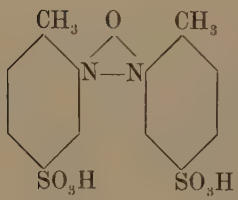
: p-Azobenzolsulfosäure.



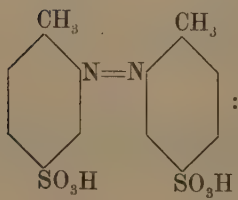
: p-Hydrazobenzolsulfosäure.

Elbs und Wohlfahrt, Z. f. Elektrochem. **8**, 790 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 587—588 [1904].

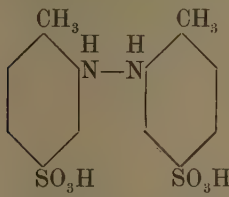
4. o-Nitrotoluol-p-sulfosäure. 



: o-Azoxytoluol-p-disulfosäure. (Ausbeute 88 %.)



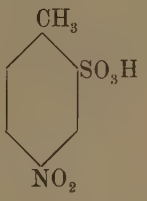
: o-Azotoluol-p-disulfosäure. (Ausbeute 88 %.)

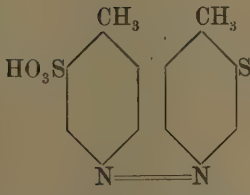


: o-Hydrazotoluol-p-disulfosäure. (Ausbeute gut.)

Elbs, Rougy und Aschenbrenner, Z. f. Elektrochem. **7**, 142 [1900]. Wohlfahrt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

5. p-Nitrotoluol-o-sulfosäure.

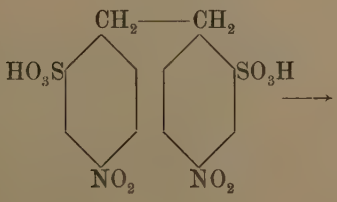


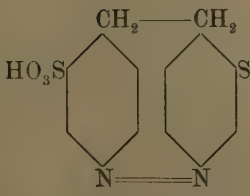


: p-Azotoluol-o-disulfosäure. (Ausbeute 86%.)

Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 456—462 [1899]; J. d. Elektrochem. **6**, 373 [1900]. Elbs und Rougy, Z. f. Elektrochem. **7**, 142 [1901]. Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 760 [1905].

6. p-Dinitrodibenzyl-o-disulfosäure.

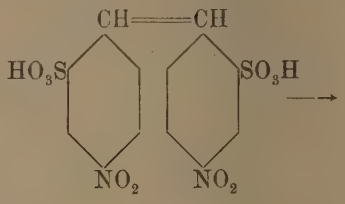


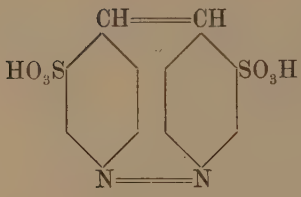


: p-Azodibenzyl-o-disulfosäure.

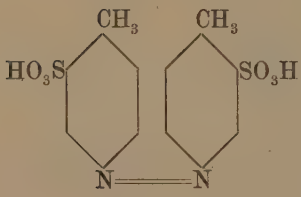
Elbs und Kremann, Z. f. Elektrochem. **9**, 416—419 [1903]; J. d. Elektrochem. **10**, 759 [1905].

7. p-Dinitrostilben-o-disulfosäure.

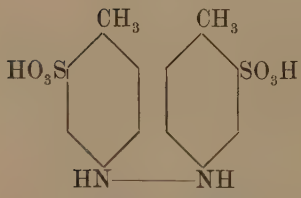




: p-Azostilben-o-disulfosäure. (Ausbeute gut.)



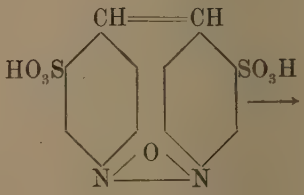
: p-Azotoluol-o-disulfosäure. (Entsteht bei energischer Reduktion.)

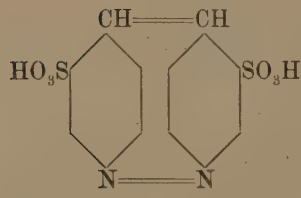


: p-Hydrazotoluol-o-disulfosäure. (Entsteht bei energischer Reduktion.)

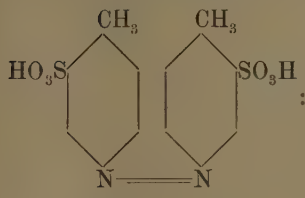
Literatur siehe Nr. 6.

8. p-Azoxystilben-o-disulfosäure. (Säure des Sonnengelbs)

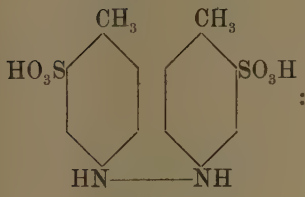




: p-Azostilben-o-disulfosäure. (Ausbeute 50 %.)



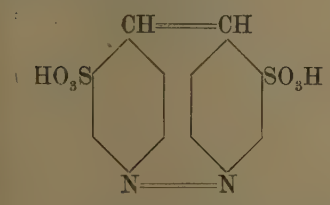
: p-Azotoluol-o-disulfosäure.



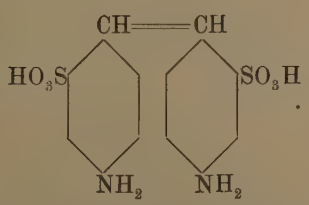
: p-Hydrazotoluol-o-disulfosäure.

Literatur siehe Nr. 6.

Im Anschluß hieran sei das englische Patent Nr. 22482 erwähnt, welches der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel die Reduktion der beim Behandeln von p-Nitrotoluol-o-sulfosäure mit Alkali entstehenden Produkte schützt. Nach den Angaben dieses Patentes erhält man aus den Umwandlungsprodukten der p-Nitrotoluol-o-sulfosäure durch Alkali bei der Reduktion in alkalischer Lösung an Pt-, Ni-, Fe- und C-Kathoden bei 98—100° oder an Hg-Elektroden bei 40—60° je nach der Stromdauer p-Azostilben-o-disulfosäure oder p-Diaminostilben-o-disulfosäure:



oder



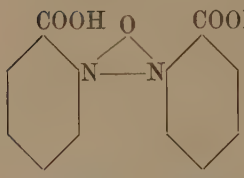
Die Bildung der p-Diaminostilben-o-disulfosäure ist zum mindesten auffallend.

J. d. Elektrochem. **3**, 314 [1897].

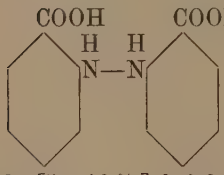
D. Nitrobenzolkarbonsäuren.

Die Nitrobenzolkarbonsäuren liefern bei der Reduktion: Azoxy-, Azo- und Hydrazobenzolkarbonsäuren.

1. o-Nitrobenzoesäure.

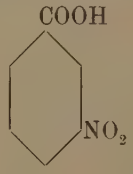


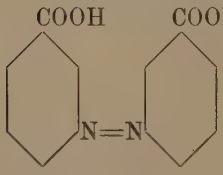
: o-Azoxybenzoesäure. (Ausbeute 50 %.)



: o-Hydrazobenzoesäure. (Wurde als Nebenprodukt [5—10 %] bei der Darstellung der Azoxyverbindung erhalten.)

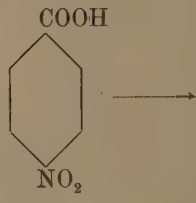
Löb, Z. f. Elektrochem. **2**, 529 [1896]; **3**, 45 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 303 [1897]; Z. f. angew. Chem. 1896, 239.

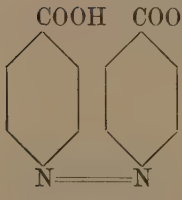
2. m-Nitrobenzoesäure. 



: m-Azobenzoesäure. (Ausbeute quantitativ.)

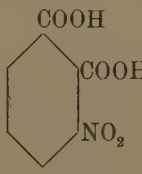
Literatur siehe Nr. 1.

3. p-Nitrobenzoesäure. 

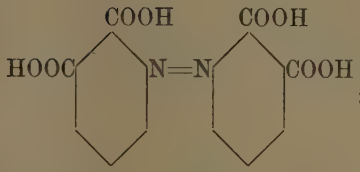


: p-Azobenzoesäure. (Ausbeute quantitativ.)

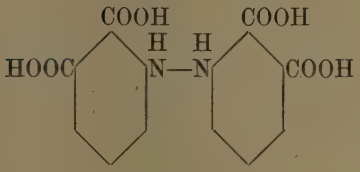
Literatur siehe Nr. 1.

4. α-Nitrophtalsäure. 

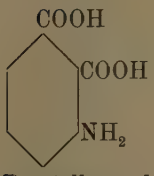
⟶



: α-Azophtalsäure. (Ausbeute 83%.)

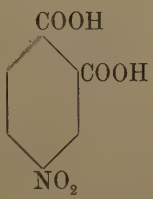


: α-Hydrazophtalsäure. (Ausbeute gut.)

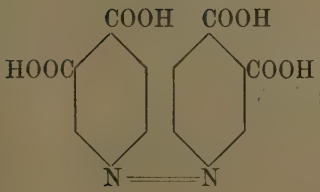


: α-Aminophtalsäure. (Wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung der eben genannten Verbindungen gewonnen.)

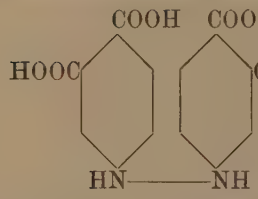
Elbs und Koch, Z. f. Elektrochem. 7, 142, 143 [1900]. Koch, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900.

5. β-Nitrophtalsäure. 

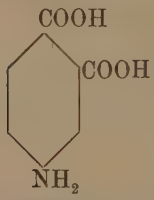
⟶



: β-Azophtalsäure. (Ausbeute 88%.)

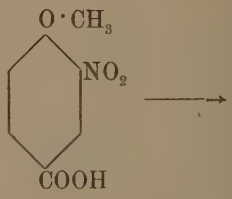


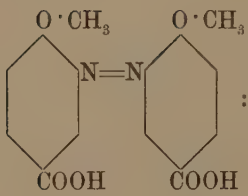
: β-Hydrazophtalsäure. (Ließ sich wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit nicht in fester Form erhalten.)



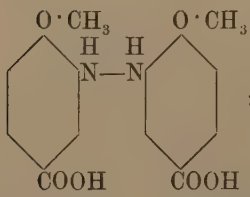
: β-Aminophtalsäure. (Wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung der β-Hydrazophtalsäure gewonnen.)

Literatur siehe Nr. 4.

6. Nitroanissäure. 



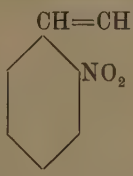
: Azoanissäure. (Ausbeute 72 %.)



: Hydrazoanissäure. (Ließ sich nur als Benzidinderivat gewinnen.)

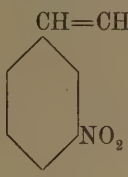
Schumacher, Inaug.-Dissert. Gießen 1902.

Im Anschluß hieran seien noch die drei Nitrozimtsäuren angeführt:

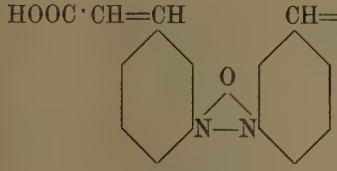
7. o-Nitrozimtsäure. 

liefert, unter den gleichen Bedingungen wie die m- und p-Nitrozimtsäure reduziert, keine Azoxyzimtsäure.

Marie, Compt. rend. **140**, 1248—1250 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 685 [1906].

8. m-Nitrozimtsäure. 

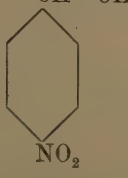
⟶



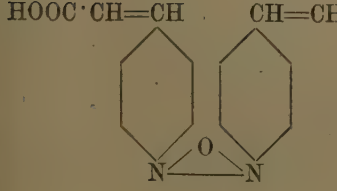
: m-Azoxyzimtsäure. (An einer Platinkathode.)

: m-Aminozimtsäure. (Ausbeute 25 % neben der Azoxyverbindung.)

Literatur siehe Nr. 7.

9. p-Nitrozimtsäure. 

⟶



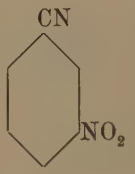
: p-Azoxyzimtsäure. (An einer Platinkathode.)

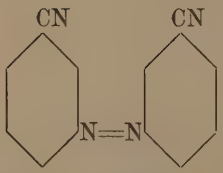
: p-Aminohydrozimtsäure. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung der Azoxyverbindung.)

Literatur siehe Nr. 7.

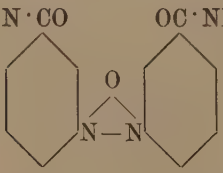
E. Nitrobenzolkarbonsäurenitrile und -imide.

Bei der Reduktion dieser Verbindungen entstehen die entsprechenden Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen bezw. deren Verseifungsprodukte. o-Nitrobenzonitril lieferte keine faßbaren Reduktionsprodukte.

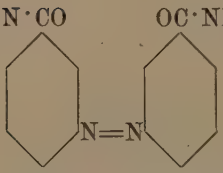
1. m-Nitrobenzonitril. 



: m-Azobenzonitril. (In ammoniakalischer Lösung 30 % Ausbeute. Ohne Diaphragma 50—60 % Ausbeute.)



: m-Azoxybenzamid. (Ausbeute 80—90 %.)

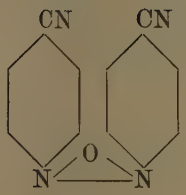


: m-Azobenzamid. (Ausbeute 80—90 %.)

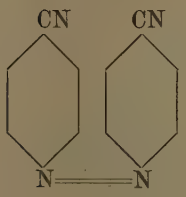
Elbs und Saame, Z. f. Elektrochem. 7, 143 [1900]. Saame, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900.

2. p-Nitrobenzonitril.

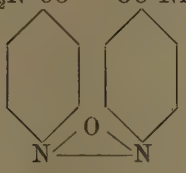
—→



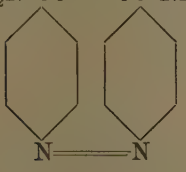
: p-Azoxybenzonitril. (In ammoniakalischer Lösung ohne Diaphragma 20 % Ausbeute.)



: p-Azobenzonitril. (Ausbeute 40—50 % neben dem vorigen.)

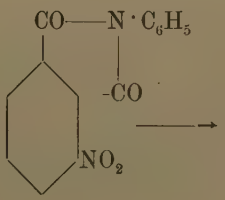


: p-Azoxybenzamid. (Ausbeute 80—85 %.)

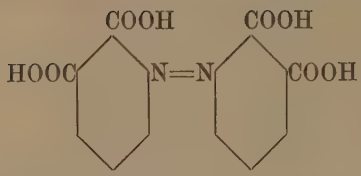


: p-Azobenzamid. (Ausbeute 40 %, neben 20 bis 30 % der vorigen Verbindung.)

Literatur siehe Nr. 1.

3. α-Nitrophtalanil. 

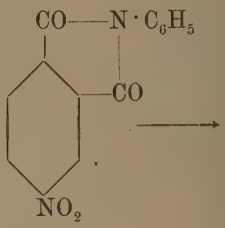
—→

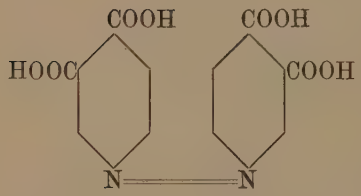


: α-Azophtalsäure. (Ausbeute 91 %; Abspaltung von Anilin.)

Elbs und Koch, Z. f. Elektrochem. 7, 145 [1900]. Koch, Inaug.-Dissertation. Gießen 1900.

4. β-Nitrophtalanil.





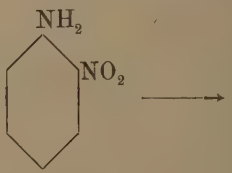
: β-Azophtalsäure. (Ausbeute 91 %; Abspaltung von Anilin.)

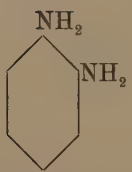
Literatur siehe Nr. 3.

F. Nitraniline und ihre Homologen.

Das Verhalten der verschiedenen stellungsisomeren Nitraniline und ihrer Homologen ist schon auf S. 212 eingehend gewürdigt worden, worauf hiermit verwiesen sei.

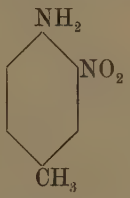
1. o-Nitranilin.





: o-Phenylendiamin. (Ausbeute 80 %.)

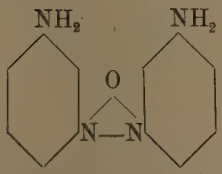
Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. 7, 144 [1900]. Rohde, Z. f. Elektrochemie 7, 339 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 470 [1901].

2. 3-Nitro-4-aminotoluol. 

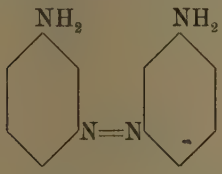
: o-Toluylendiamin. (Ausbeute 75 %.)

Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. 7, 144 [1900].

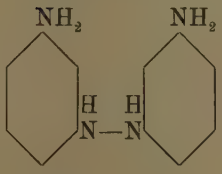
3. m-Nitranilin.



: m-Azoxyanilin. (Ausbeute 5—10 %, als Nebenprodukt bei der Darstellung der folgenden Verbindungen.)



: m-Azoanilin. (Ausbeute 80—90 %.)

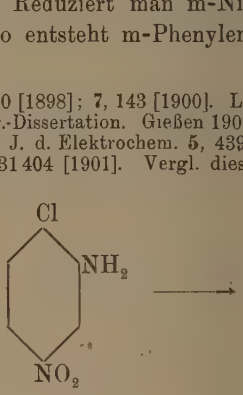


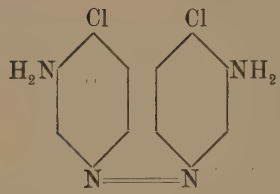
: m-Hydrazoanilin. (Ausbeute 75—80 %.)

: m-Phenylendiamin. (Wurde als Nebenprodukt bei

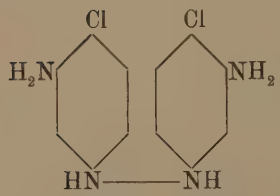
der Darstellung der ebengenannten Verbindung nach dem Elbsschen Verfahren in geringer Menge erhalten. Reduziert man m-Nitranilin nach den D.R.P. 130742 oder 131404, so entsteht m-Phenylendiamin in guter Ausbeute.)

Elbs und Kopp, Z. f. Elektrochem. **5**, 110 [1898]; **7**, 143 [1900]. Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 459 [1899]. Wohlfahrt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902. Elbs und Brand, Z. f. Elektrochem. **8**, 788 [1902]; J. d. Elektrochem. **5**, 439 [1899]; **9**, 592 [1904]. D.R.P. 100234 [1898], 130742, 131404 [1901]. Vergl. diese Monographie S. 210.

4. m-Nitro-o-chloranilin. 

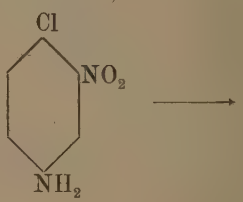


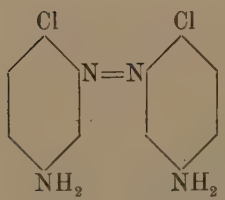
: p-Dichlor-m-diaminoazobenzol. (Ausbeute sehr gut.)



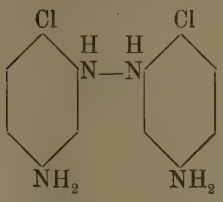
: p-Dichlor-m-diaminohydrazobenzol. (Ausbeute sehr gut.)

Brand und Küchel, nicht veröffentlichte Versuche.

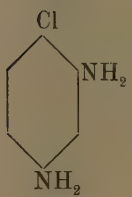
5. m-Nitro-p-chloranilin. 



: o-Dichlor-m-diaminoazobenzol. (Ausbeute etwa 30 %.)

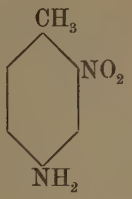


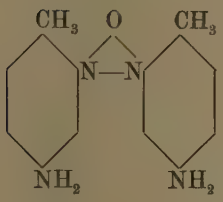
: o-Dichlor-m-diaminohydrazobenzol. (Ausbeute etwa 30 %.)



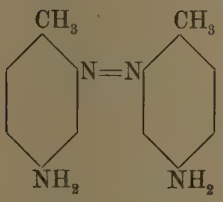
: Chlor-m-phenylendiamin. (Entsteht in größerer Menge neben den beiden vorigen Verbindungen.)

Literatur siehe Nr. 4.

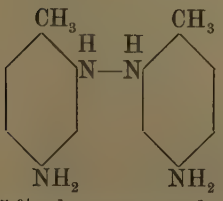
6. m-Nitro-p-toluidin. 



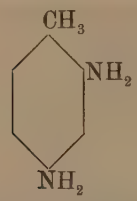
: p-Diamino-o-azoxytoluol. (Ausbeute 60 %.)



: p-Diamino-o-azotoluol. (Ausbeute 80—90 % der angewandten Azoxyverbindung.)

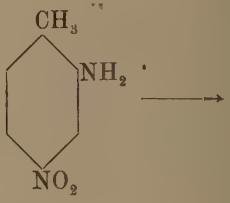


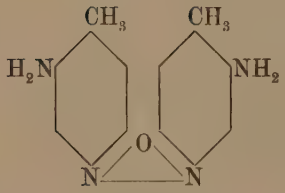
: p-Diamino-o-hydrazotoluol. (Ausbeute 40 bis 45 % der angewandten Nitro- und 80 % der angewandten Azoxyverbindung.)



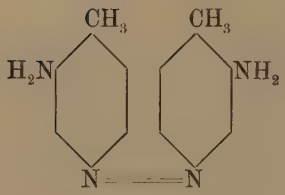
: m-Toluylendiamin. (Entsteht bei der Reduktion des Nitrotoluidins neben den ebengenannten Verbindungen, und zwar tritt seine Bildung mit steigender Kathodenstromdichte immer mehr in den Vordergrund.)

Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. **5**, 113 [1898]; J. pr. Chem. **63**, 562—568 [1901]; J. d. Elektrochem. **5**, 440 [1899]. Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

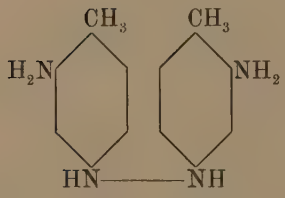
7. m-Nitro-o-toluidin. 



: o-Diamino-p-azoxytoluol. (Ausbeute gut.)



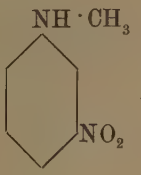
: o-Diamino-p-azotoluol. (Ausbeute gut.)

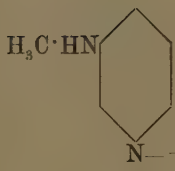


: o-Diamino-p-hydrazotoluol. (Ausbeute gut.)

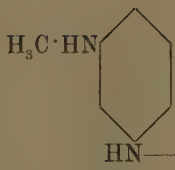
: m-Toluylendiamin. (Nur Spuren; beträgt die D.K. weniger als 1 Amp., so entsteht überhaupt kein m-Toluylendiamin.)

Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. 7, 144 [1900].

8. m-Nitromonomethylanilin. 

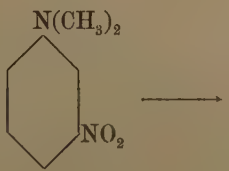


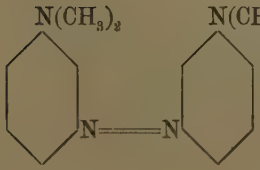
: m-Azomonomethylanilin. (Ausbeute 85 %.)



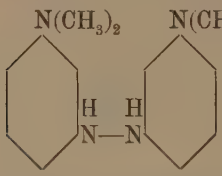
: m-Hydrazomonomethylanilin.

Rohde, Z. f. Elektrochem. 7, 328 [1900]; J. d. Elektrochem. 7, 468 [1901].

9. m-Nitrodimethylanilin. 

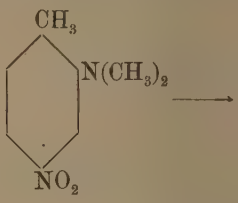


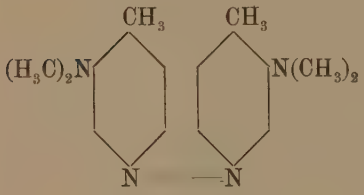
: m-Azodimethylanilin. (Ausbeute 93 %.)



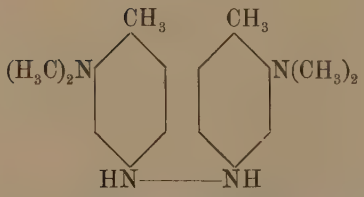
: m-Hydrazodimethylanilin. (Ausbeute gut.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 328—332 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 468 [1901]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 144 [1900].

10. m-Nitrodimethyl-o-toluidin. 

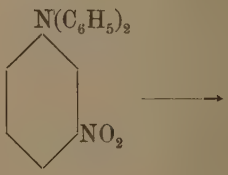


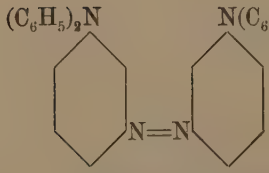
: o-Tetramethyldiamino-p-azotoluol. (Ausbeute 80 %.)



: o-Tetramethyldiamino-p-hydrazotoluol.

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 328—332 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 469 [1901]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 144 [1900].

11. Mononitrotriphenylamin. 



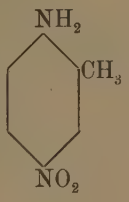
: Tetraphenyl-m-diaminoazobenzol. (Ausbeute gut.)

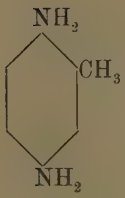
C. Häußermann, Ber. Ber. **39**, 2763 [1906]; Z. f. Elektrochem. **13**, 638 [1907].

12. p-Nitranilin.

: p-Phenylendiamin. (Ausbeute 86 %.)

Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 144 [1900]. Rohde, Z. f. Elektrochemie **7**, 339—340 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 469 [1901].

13. 3-Nitro-6-aminotoluol. 



: p-Toluylendiamin. (Ausbeute 40—50 %.)

Elbs und Schwarz, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].

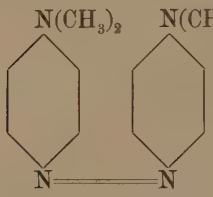
14. p-Nitrodimethylanilin.

: p-Aminodimethylanilin. (Bei der Reduktion in der Kälte.)

: p-Aminophenol. (Bei der Reduktion in der Hitze neben Dimethylamin.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 331—332 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 470 bis 471 [1901]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 144 [1900].

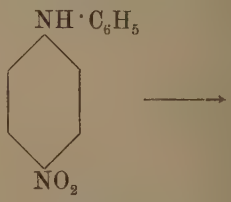
Nach Löb soll entstehen:



: Tetramethyl-p-diaminoazobenzol. (Ausbeute 60 %.)

Löb, Z. f. Elektrochem. **5**, 459 [1899]; J. d. Elektrochem. **6**, 377 [1900]. Vergl. diese Monographie S. 218.

15. p-Nitrodiphenylamin.

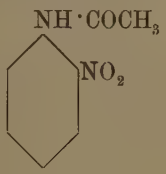


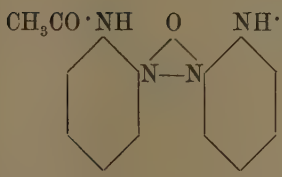
: p-Aminodiphenylamin. (Ausbeute 70 %.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 339 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 471 [1901]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].

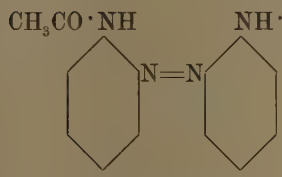
G. Acylierte Nitraniline.

Acylierte o- und p-Nitraniline geben im Gegensatz zu den nicht acylierten Verbindungen, die Amine liefern, bei der Reduktion in alkalischer Lösung Azoxy-, Azo- bezw. Hydrazoverbindungen. In einem Falle konnte auch die Bildung einer heterozyklischen Verbindung beobachtet werden. Um während der Reduktion die Abspaltung der Acylgruppe zu verhindern, vermindert man die Alkalität des Katholyten durch Zusatz von $CH_3 \cdot COOH$, $C_6H_5 \cdot COOH$, $B(OH)_3$ oder $CH_3 \cdot COOC_2H_5$ etc. Wir sind schon auf S. 216 näher auf das Verhalten der acylierten Nitraniline eingegangen.

1. o-Nitroacetanilid. 

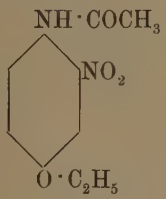


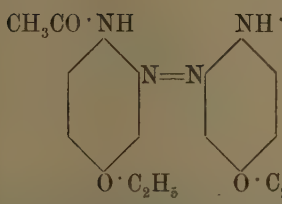
: o-Azoxyacetanilid.



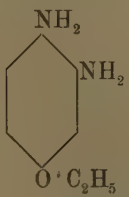
: o-Azoacetanilid.

Brand und Stohr, Ber. Ber. **39**, 4058 [1906].

2. o-Nitrophenacetin. 

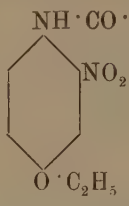


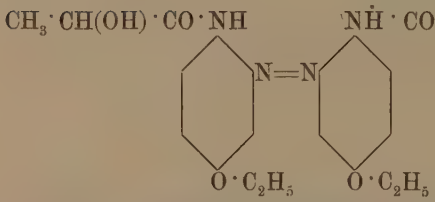
: o-Azophenacetin. (Ausbeute 21,2 % bei Gegenwart von $CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5$ oder beim Zutropfen von $CH_3 \cdot COOH$ zum Katholyten.)



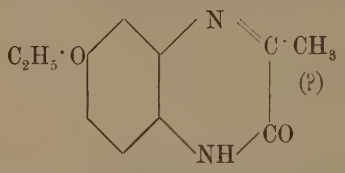
: 1-Aethoxy-3,4-diaminobenzol. (Als Hauptprodukt neben dem vorigen.)

Schudt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

3. o-Nitrolaktophenin. 

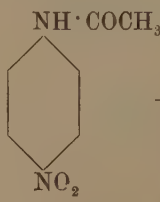


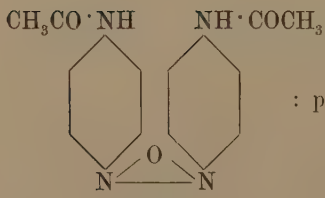
: o-Azolaktophenin. (Ausbeute 17—20 %, wahrscheinlich entsteht nebenher auch o-Azoxylaktophenin.)



(?) : (Neben dem vorigen.)

Mette, Inaug.-Dissertation. Gießen 1907.

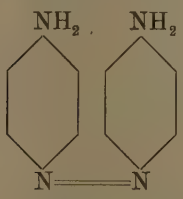
4. p-Nitroacetanilid. 



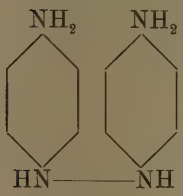
: p-Azoxyacetanilid. (Ausbeute 30—40 %, bei Zusatz von Essigsäure.)

: Monoacetyl-p-phenylendiamin. (Ausbeute 50—60 % bei der Darstellung des vorigen.)

Verseift man p-Azoxyacetanilid zum p-Azoxyanilin und reduziert dieses weiter, so gewinnt man:



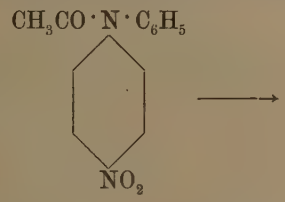
: p-Azoanilin und

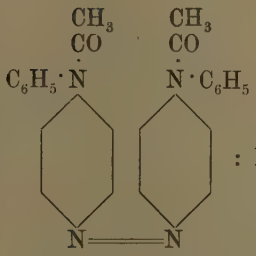


: p-Hydrazoanilin.

Sonneborn, Z. f. Elektrochem. **6**, 509—510 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 466—467 [1901]. Elbs und Sonneborn, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900]. Schudt, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902. Stohr, Inaug.-Dissertation. Gießen.

5. Acetyl-p-nitrodiphenylamin.

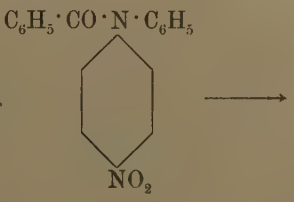


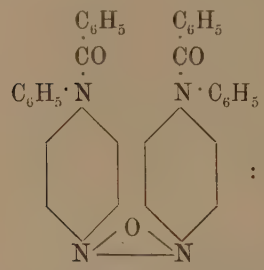


: Diacetyl-p-azodiphenylamin. (Ausbeute befriedigend.)

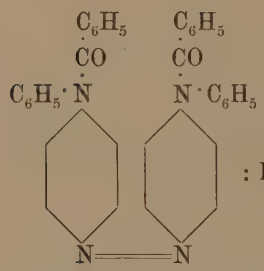
Elbs, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].

6. Benzoyl-p-nitrodiphenylamin.





: Dibenzoyl-p-azoxydiphenylamin. (Ausbeute gut, doch muß man den Katholyten fortgesetzt mit $CH_3 \cdot COOH$ neutralisieren.)

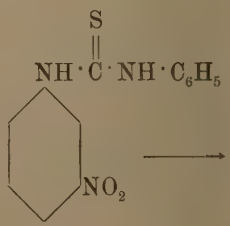


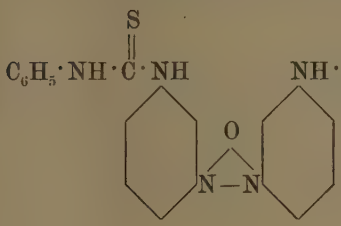
: Dibenzoyl-p-azodiphenylamin. (Ausbeute gut.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 338 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 471 [1901]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].

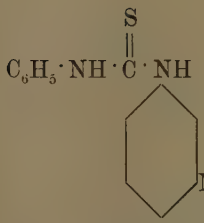
H. Nitrophenylthioharnstoffderivate.

Außer einer mehr oder minder großen Menge von Nebenprodukten, die infolge der leichten Spaltbarkeit des m-Nitrodiphenylthioharnstoffs und seiner Homologen durch siedenden Alkohol entstehen, liefern diese Verbindungen bei der Reduktion Azoxy- oder Azoderivate. In einem Falle wurde die Bildung eines anomalen Reduktionsproduktes, dessen Struktur noch nicht aufgeklärt ist, beobachtet.

1. m-Nitrodiphenylthioharnstoff. 



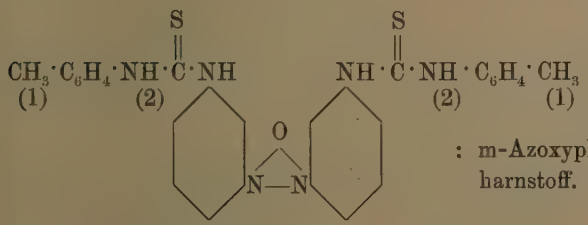
: m-Azoxydiphenylthioharnstoff. (Ausbeute 70 %.)



: m-Aminodiphenylthioharnstoff. (Ausbeute 30 %, neben m-Phenylendiamin und anderen Produkten.)

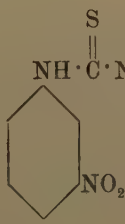
Schlemmer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

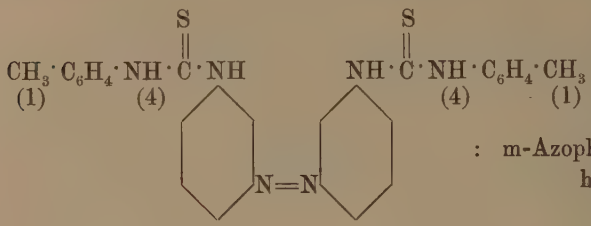
2. m-Nitrophenyl-o-tolylthioharnstoff.



: m-Azoxyphenyl-o-tolylthioharnstoff. (Ausbeute 60 %.)

Literatur siehe Nr. 1.

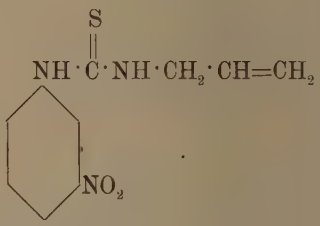
3. m-Nitrophenyl-p-tolylthioharnstoff. 



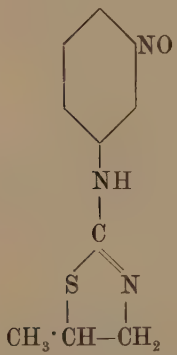
: m-Azophenyl-p-tolylthioharnstoff.

Literatur siehe Nr. 1.

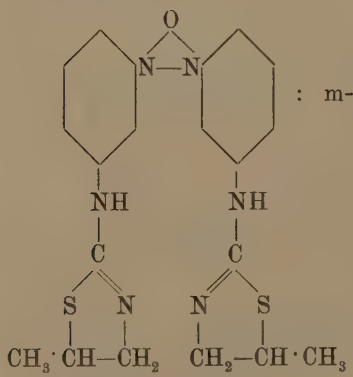
4. m-Nitrophenylallylthioharnstoff.



Es ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, ob



: m-Nitrosophenylaminomethylthiazolin, oder

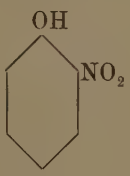


: m-Azoxyphenylaminomethylthiazolin entsteht.

Literatur siehe Nr. 1.

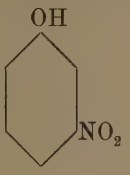
J. Nitrophenole.

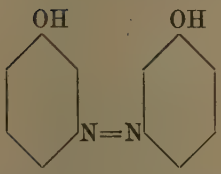
Das kathodische Verhalten der Nitrophenole ist schon auf S. 211 u. ff. eingehend behandelt worden.

1. o-Nitrophenol. 

: o-Aminophenol. (Ausbeute gut.)

Elbs, Chem. Ztg. **17**, 210; J. pr. Chem. (2), **42**, 45 [1890]; J. d. Elektrochemie **3**, 304 [1897]. Löb, Z. f. Elektrochem. **2**, 533 [1896]; **3**, 45 [1896].

2. m-Nitrophenol. 



: m-Azophenol.

E. Klappert, Z. f. Elektrochem. **8**, 791 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 586 [1904].

3. p-Nitrophenol.

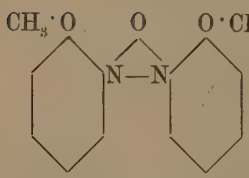
: p-Aminophenol. (Ausbeute gut.)

Elbs, Z. f. Elektrochem. **7**, 145 [1900].

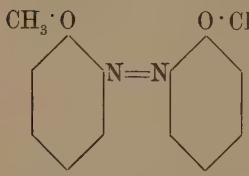
K. Nitrophenoläther.

Nitrophenoläther liefern ohne Rücksicht auf die Stellung der Nitrogruppe zur Aethergruppe bei der Reduktion Azoxy-, Azo- oder Hydrazoverbindungen.

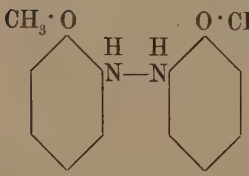
1. o-Nitroanisol.



: o-Azoxyanisol. (Neben Hydrazoanisol.)



: o-Azoanisol. (Ausbeute 85 %.)

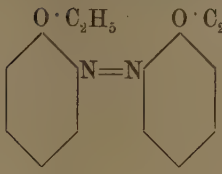


: o-Hydrazoanisol. (Ausbeute 70 %.)

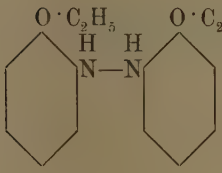
: o-Anisidin. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Hydrazoanisols.)

Häußermann, Chem. Ztg. **17**, 209. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochemie **7**, 146 [1900]. Brand, J. pr. Chem. (2) **67**, 145 [1903].

2. o-Nitrophenetol.



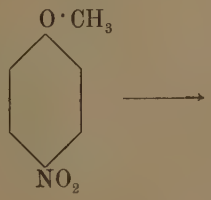
: o-Azophenetol. (Ausbeute 90 %.)

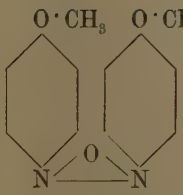


: o-Hydrazophenetol. (Ausbeute 80 %.)

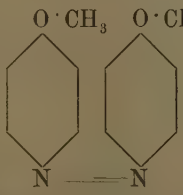
: o-Phenetidin. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung von o-Hydrazophenetol.)

Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 146 [1900]. Brand, J. pr. Chem. (2) **67**, 145 [1903].

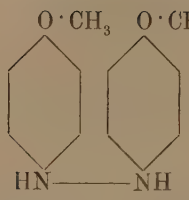
3. p-Nitroanisol. 



: p-Azoxyanisol. (Ausbeute 95 %, neben Spuren von p-Azoanisol.)



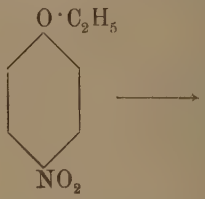
: p-Azoanisol. (Ausbeute 85 %, an einer Quecksilberkathode.)

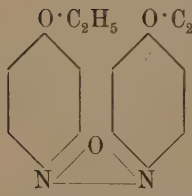


: p-Hydrazoanisol. (Konnte wegen seiner leichten Oxydierbarkeit in reinem Zustande nicht isoliert werden.)

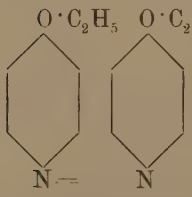
: p-Anisidin. (In Spuren bei der Darstellung von p-Azoxyanisol.)

Elbs und Gaumer, Z. f. Elektrochem. 7, 146 [1900]. Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

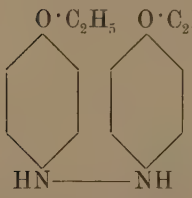
4. p-Nitrophenetol. 



: p-Azoxyphenetol. (Ausbeute 94 %.)



: p-Azophenetol. (Ausbeute 72 %.)

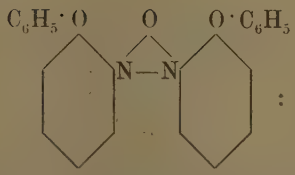


: p-Hydrazophenetol. (Ließ sich wegen seiner leichten Oxydierbarkeit in reinem Zustande nicht isolieren.)

: p-Phenetidin. (Wurde in Spuren bei der Darstellung der vorstehenden Verbindungen erhalten.)

Elbs und Gaumer, Z. f. Elektrochem. **7**, 146 [1900]. Gaumer, Inaug.-Dissertation. Gießen 1901.

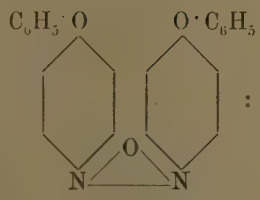
5. o-Nitrophenyläther.



: o-Azoxyphenyläther.

Häußermann und Schmidt, Ber. Ber. **34**, 3769—3770 [1901]; J. d. Elektrochem. **8**, 579—580 [1902].

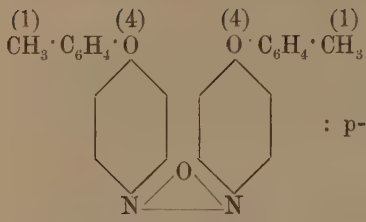
6. p-Nitrophenyläther.



: p-Azoxyphenyläther.

Literatur siehe Nr. 5.

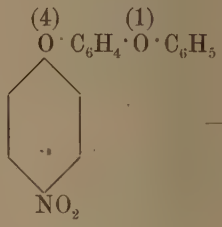
7. p-Nitrophenyl-p-tolyläther.

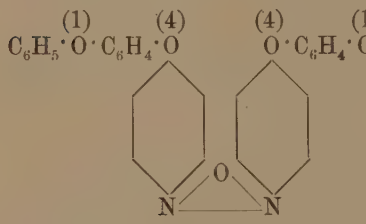


: p-Azoxyphenyl-p-tolyläther.

Literatur siehe Nr. 1.

8. Hydrochinon-p-nitrodiphenyläther.

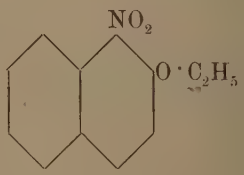


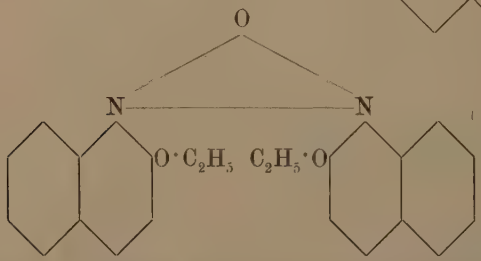


: Hydrochinon-p-azoxydiphenyläther.

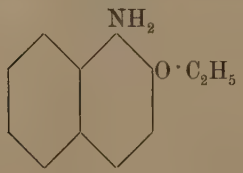
Literatur siehe Nr. 1.

9. α-Nitro-β-naphtyläthyläther.





: α-Azoxy-β-naphtyläthyläther. (Bei der Reduktion in ammoniakalischer Lösung.)



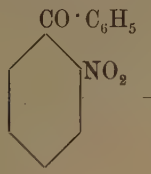
: α-Amino-β-naphtyläthyläther. (Haupt-

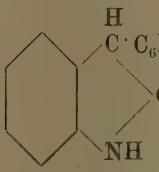
produkt bei der Reduktion sowohl in alkalischer als auch in ammoniakalischer Lösung.)

Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 340—341 [1900]. Elbs und Rohde, Z. f. Elektrochem. **7**, 146 [1900]; J. d. Elektrochem. **7**, 472.

L. Nitroketone.

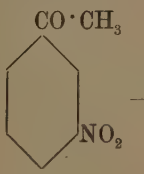
Die m-Nitroketone liefern bei der Reduktion Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, o-Nitrobenzophenon dagegen unter intramolekularer Kondensation eine heterozyklische Verbindung. Nitroanthrachinon wird bei der Reduktion in Aminoanthrachinon übergeführt.

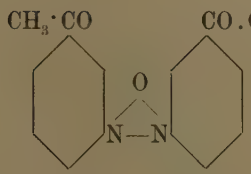
1. o-Nitrobenzophenon. 



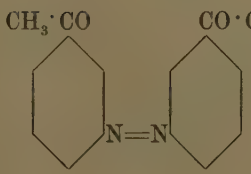
: Anhydro-o-hydroxylaminodiphenylkarbinol.

C. Baezner und Gardiol, Ber. Ber. **39**, 2514 [1906]; Z. f. Elektrochem. **12**, 685 [1906].

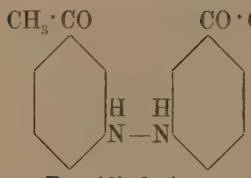
2. m-Nitroacetophenon. 



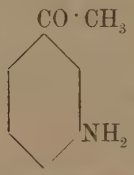
: m-Azoxyacetophenon. (Ausbeute 80% an mit Azoacetophenon gemischtem Produkt.)



: m-Azoacetophenon. (Ausbeute 83%.)

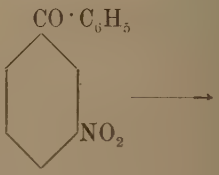


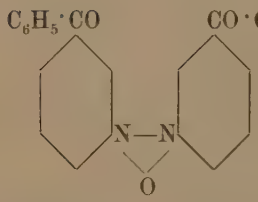
: m-Hydrazoacetophenon. (Konnte in Form seines Benzidinderivats nachgewiesen werden.)



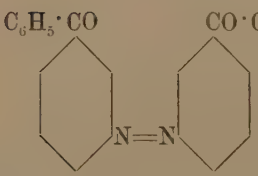
: m-Aminoacetophenon. (Wird in einer Ausbeute von 75 % erhalten, wenn man in ammoniakalischer Lösung arbeitet.)

Elbs und Wogrinz, Z. f. Elektrochem. **9**, 428 [1903]: J. d. Elektrochem. **10**, 753—758 [1905].

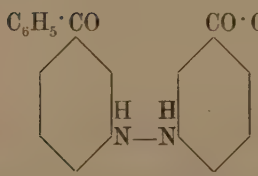
3. m-Nitrobenzophenon. 



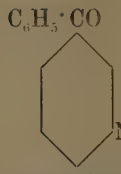
: m-Azoxybenzophenon. (Ausbeute quantitativ.)



: m-Azobenzophenon. (Ausbeute sehr gut.)

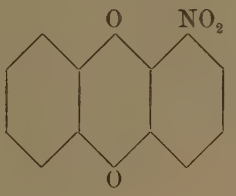


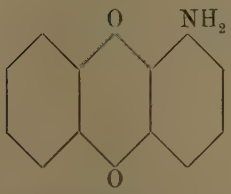
: m-Hydrazobenzophenon. (Wurde in Form des entsprechenden Dibenzoylbenzidinderivats erhalten.)



: m-Aminobenzophenon. (Wird bei der Reduktion in ammoniakalischer Lösung in guter Ausbeute erhalten.)

Literatur siehe Nr. 2.

4 α-Nitroanthrachinon. 

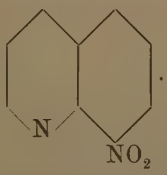


: α-Aminoanthrachinon. (Nebenher entstehen andere noch nicht identifizierte Produkte.)

J. Möller, Z. f. Elektrochem. 7, 797—800 [1901]; J. d. Elektrochem. 8, 598 [1902].

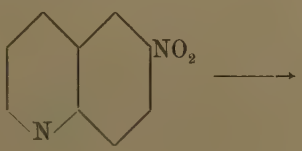
M. Nitrochinolinderivate.

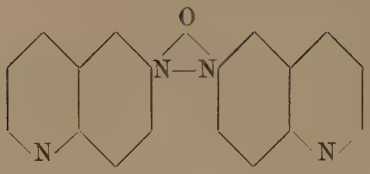
Das Verhalten der Nitrochinoline ist auf S. 208 eingehend besprochen worden, so daß hier ein Hinweis auf das dort Gesagte genügen mag.

1. o-Nitrochinolin. 

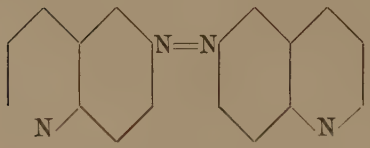
Liefert bei der Reduktion keine identifizierbaren Stoffe.

Zöckler, Inaug.-Dissertation. Gießen 1904.

2. p-Nitrochinolin. 

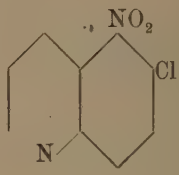


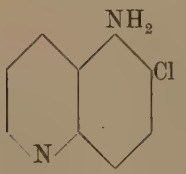
: p-Azoxychinolin neben



: p-Azochinolin.

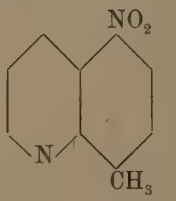
Literatur siehe Nr. 1.

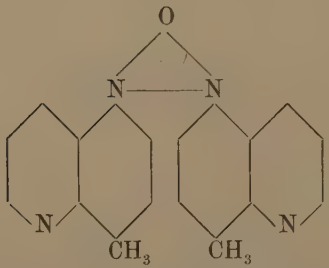
3. ana-Nitro-p-chlorchinolin. 



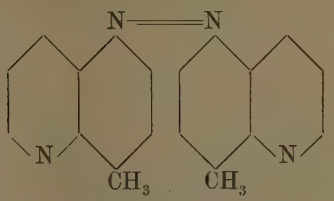
: ana-Amino-p-chlorchinolin (neben sehr viel Harz.)

Weinerth, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

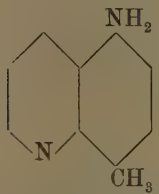
4. ana-Nitro-o-toluchinolin. 



: ana-Azoxy-o-toluchinolin. (In Gegenwart von Essigester beträgt die Ausbeute 73 %.)

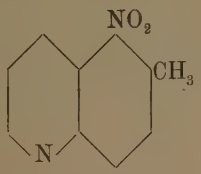


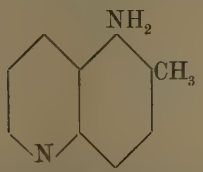
: ana-Azo-o-toluchinolin. (Ausbeute 60% des angewandten Azoxytoluchinolins.)



: ana-Amino-o-toluchinolin. (Als Nebenprodukt bei der Darstellung des Azoxytoluchinolins.)

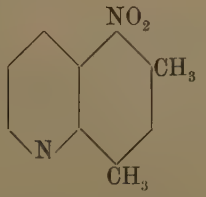
Elbs, Z. f. Elektrochem. **10**, 579 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 756 [1906]. Zöckler, Inaug.-Dissertation. Gießen 1904.

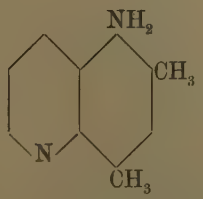
5. ana-Nitro-p-toluchinolin.  ⟶



: ana-Amino-p-toluchinolin. (Es ist für das Ergebnis der Reduktion ohne Bedeutung, ob man an einer Nickel-, Quecksilber- oder Silberkathode arbeitet.)

Literatur siehe Nr. 4.

6. ana-Nitro-o-p-xylochinolin.  ⟶



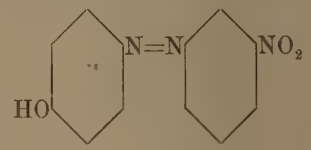
: ana-Amino-o-p-xylochinolin. (Vergl. Nr. 5.)

Literatur siehe Nr. 4.

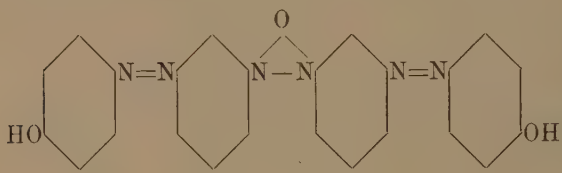
N. Nitroazoverbindungen.

Wie wir auf S. 222 sahen, liefern die o-Nitroazoverbindungen bei der Reduktion in alkalischer Lösung Phentriazoloxyde bezw. Phentriazole, die m- und p-Nitroazoverbindungen hingegen normalerweise Disazomonoazoxy- bezw. Trisazoverbindungen. Die o-Nitroazoverbindungen sind auf S. 291 in anderem Zusammenhang angeführt. Im folgenden soll eine Uebersicht über die bisher auf elektrochemischem Wege reduzierten m- und p-Nitroazoverbindungen und die dabei gewonnenen Disazomonoazoxy- bezw. Trisazoverbindungen gegeben werden.

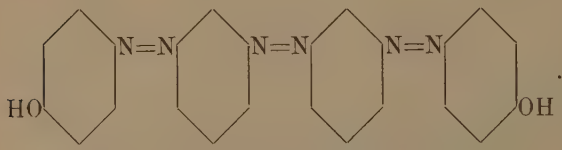
1. m-Nitrobenzol-azo-phenol.



liefert ein Gemisch von:

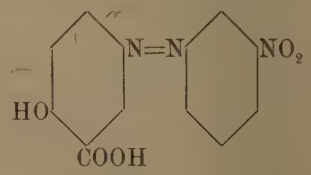


und

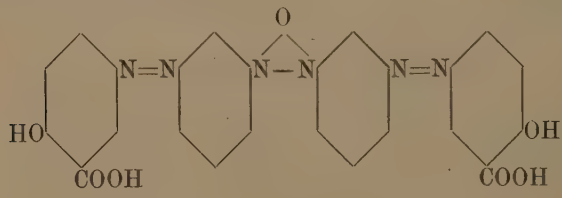


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

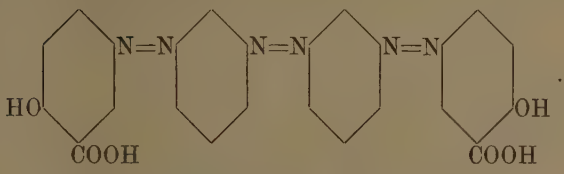
2. m-Nitrobenzol-azo-salicylsäure.



gibt ein Gemisch von:

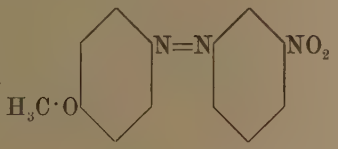


und

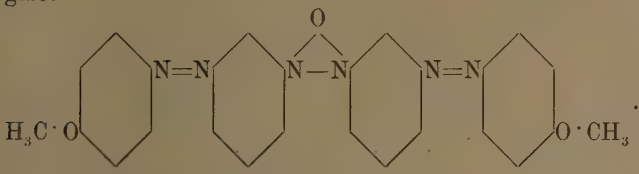


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

3. m-Nitrobenzol-azo-anisol.

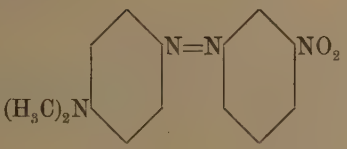


gibt:

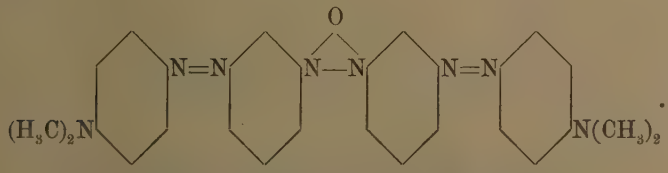


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

4. m-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.

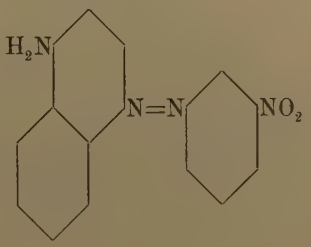


gibt:

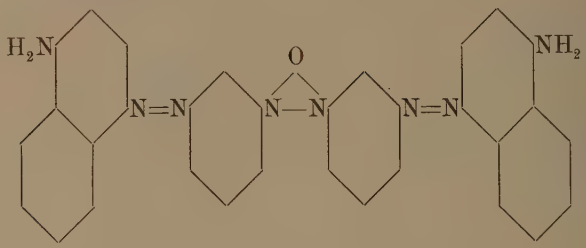


Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

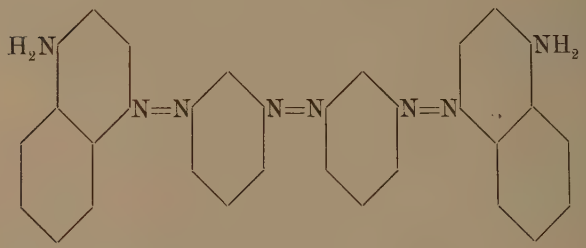
5. m-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin.



gibt ein Gemisch von:

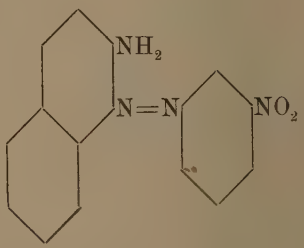


und

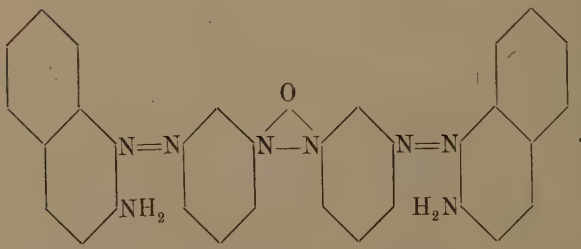


Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

6. m-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.

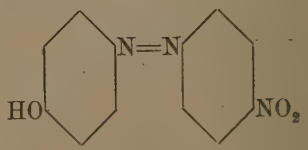


gibt:

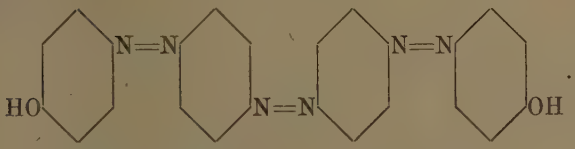


Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

7. p-Nitrobenzol-azo-phenol.

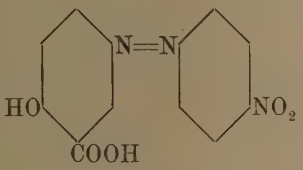


liefert:

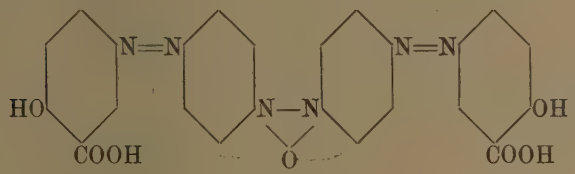


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

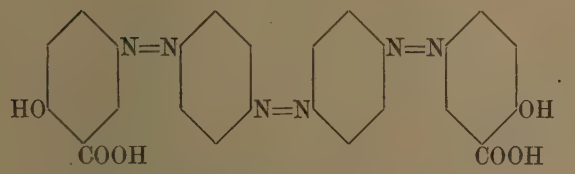
8. p-Nitrobenzol-azo-salicylsäure.



gibt ein Gemisch von:

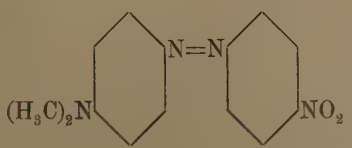


und

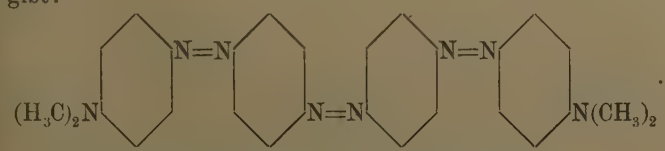


Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

9. p-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.

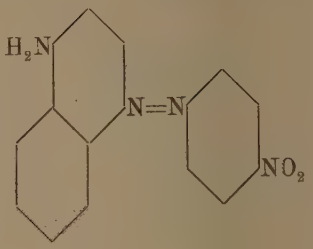


gibt:

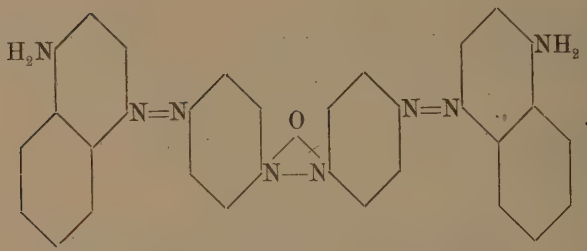


Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

10. p-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin.

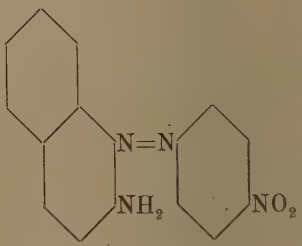


gibt:

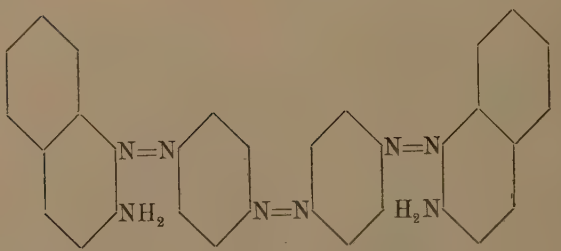


Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

11. p-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.

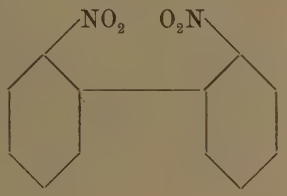


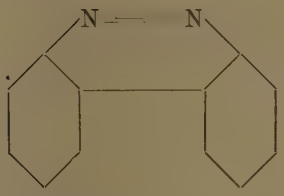
gibt:



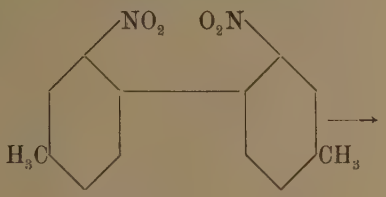
Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

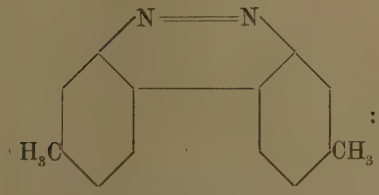
O. Bisher wurden folgende o,o′-Dinitrobiphenylderivate zu den entsprechenden Phenazonen reduziert:

1. 2,2′-Dinitrobiphenyl. 

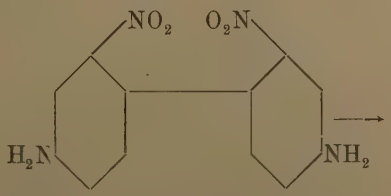
 : Phenazon. (Ausbeute 95% der Theorie.)

Wohlfahrt, J. pr. Chem. (2) **65**, 295 [1902]; J. d. Elektrochem. **9**, 591.

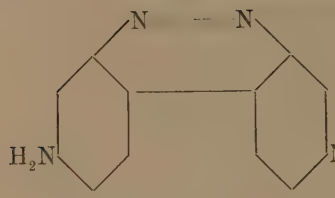
2. 2,2′-Dinitro-4,4′-bitolyl. 

 : 3,8-Dimethylphenazon [1]).

Ullmann und Dieterle, Ber. Ber. **37**, 23—26 [1904]. Z. f. Elektrochem. **10**, 389 [1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 759 [1906].

3. 2,2′-Dinitro-4,4′-diaminobiphenyl. 

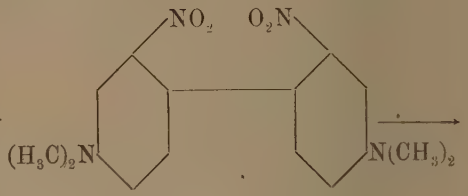
[1]) Ullmann und P. Dieterle nennen die in obiger Zusammenstellung angeführten Phenazone: Diphenazone; also z. B. das 3,8-Dimethylphenazon: 3,8-Dimethyldiphenazon.

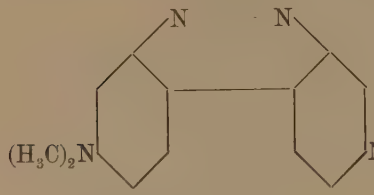


: 3,8-Diaminophenazon.

Literatur siehe Nr. 2.

4. 2,2′-Dinitro-4,4′-tetramethyldiaminobiphenyl.

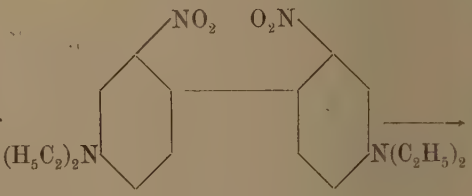


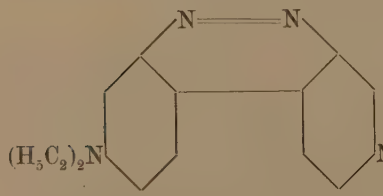


: 3,8-Tetramethyldiaminophenazon.

Literatur siehe Nr. 2.

5. 2,2′-Dinitro-4,4′-tetraäthyldiaminobiphenyl.

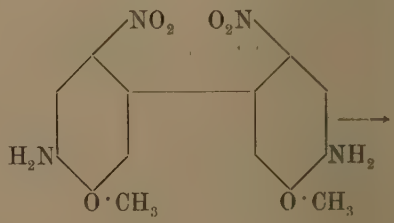


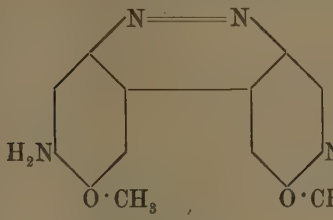


: 3,8-Tetraäthyldiaminophenazon.

Literatur siehe Nr. 2.

6. 2,2′-Dinitrodianisidin.



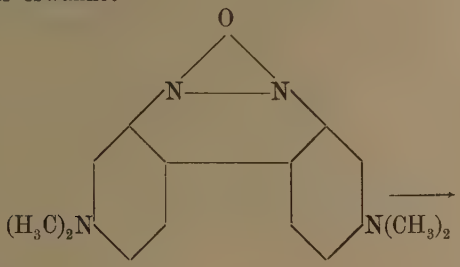


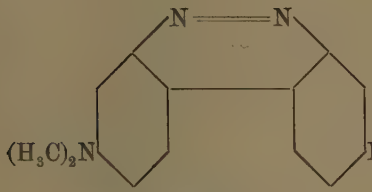
: 3,8-Diaminodimethoxyphenazon.

Literatur siehe Nr. 2.

Im Anschluß hieran sei erwähnt:

7. 3,8-Tetramethyl-diaminophenazonoxyd.



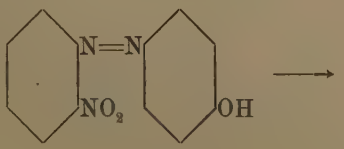


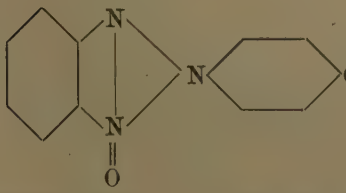
: 3,8-Tetramethyldiaminophenazon.

Literatur siehe Nr. 2.

P. Bisher wurden folgende o-Nitroazoverbindungen zu Phentriazoloxyden bezw. Phentriazolen reduziert:

1. o-Nitrobenzol-azo-phenol.



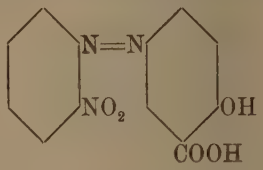


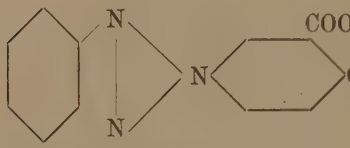
: Phenolphentriazoloxyd,

: Phenolphentriazol.

Keiper, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903. Elbs und Keiper, J. pr. Chem. (2) **67**, 580—584 [1903]; J. d Elektrochem. **10**, 764 [1905]. Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

2. o-Nitrobenzol-azo-salicylsäure.

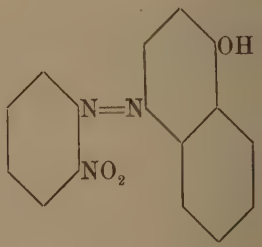


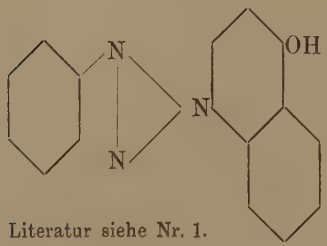


: Salicylsäurephentriazol.

Literatur siehe Nr. 1.

3. o-Nitrobenzol-azo-α-naphtol.

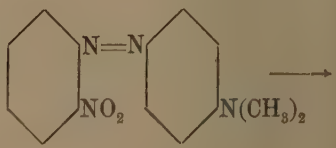


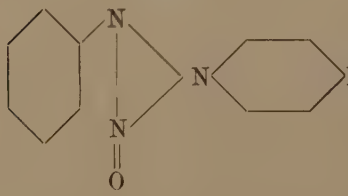


: α-Naphtolphentriazol.

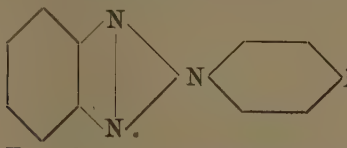
Literatur siehe Nr. 1.

4. o-Nitrobenzol-azo-dimethylanilin.





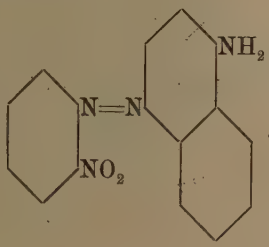
: Dimethylanilinphentriazoloxyd.



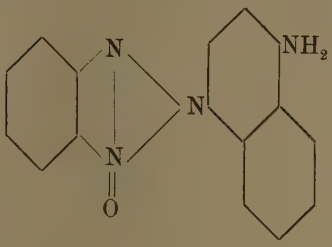
: Dimethylanilinphentriazol.

Hesselmann, Inaug.-Dissertation. Gießen 1905.

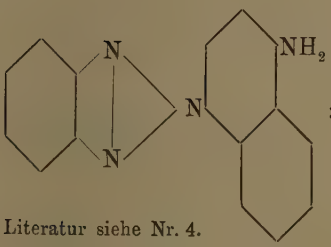
5. o-Nitrobenzol-azo-α-naphtylamin.



→



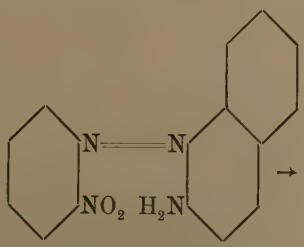
: α-Naphtylaminphentriazoloxyd.



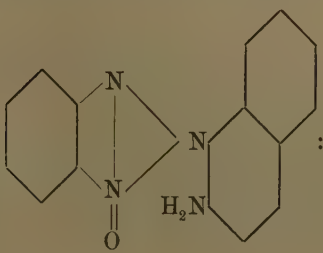
: α-Naphtylaminphentriazol.

Literatur siehe Nr. 4.

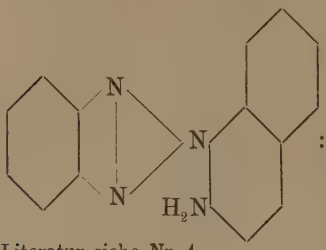
6. o-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin.



→



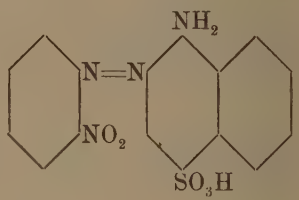
: β-Naphtylaminphentriazoloxyd.

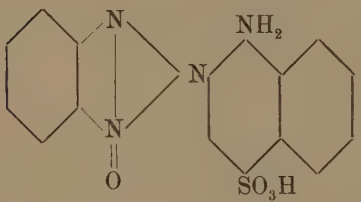


: β-Naphtylaminphentriazol.

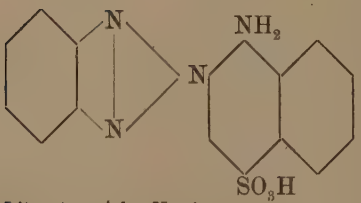
Literatur siehe Nr. 4.

7. o-Nitrobenzol-azo-naphtionsäure.





: Naphtionsäurephentriazoloxyd.



: Naphtionsäurephentriazol.

Literatur siehe Nr. 4.

Kapitel V.

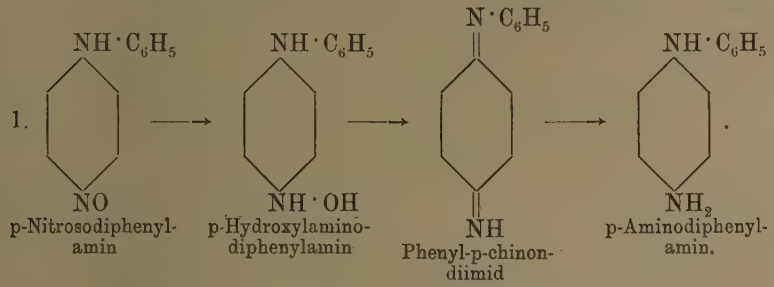
Reduktion aromatischer Nitrosoverbindungen.

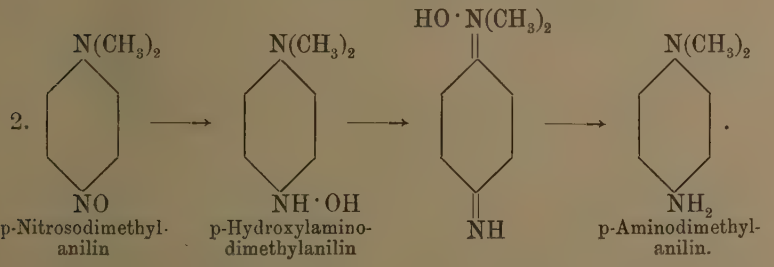
Aromatische Nitrosoverbindungen sind uns bisher nur als Zwischenprodukte[1]) bei der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mono-

[1]) Nach einem während des Druckes dieser Monographie erschienenen Patent soll sich Nitrobenzol mit guter Ausbeute in Nitrosobenzol überführen lassen, wenn man die Reduktion des Nitrobenzols unter Anwendung neutraler Elektrolyte, z. B. der Sulfate der Alkalien, des Magnesiums, Aluminiums etc. in Bädern ohne Diaphragma vornimmt. Das Nitrosobenzol verdankt seine Bildung bei diesem

nitroverbindungen begegnet. Als Ausgangsmaterial für die elektrochemische Reduktion haben nur diejenigen Nitrosokörper Verwendung gefunden, welche durch Nitrosieren von sekundären und tertiären Aminen oder von Phenolen zugänglich sind, also Verbindungen, welche die Nitrosogruppe in Ortho- oder Parastellung zur Amino- bezw. Phenolgruppe tragen.

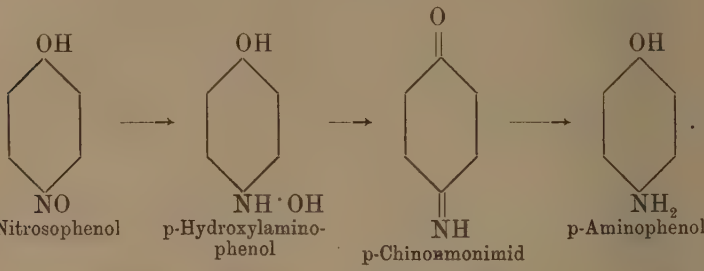
Nach dem auf S. 212 Erläuterten gehen die aus diesen Nitrosoverbindungen bei der Reduktion primär erzeugten Hydroxylaminoderivate durch intramolekulare Wasserabspaltung oder Umlagerung in Chinondiimid-, Chinonimidoxim- oder Chinonmonoximabkömmlinge über, welche der Reduktion zu Diaminen bezw. Aminophenolen anheimfallen. Folgende Formeln mögen das eben Gesagte veranschaulichen:





Verfahren der anodischen Oxydation des an der Kathode erzeugten β-Phenylhydroxylamin.

Man erreicht denselben Effekt in Bädern mit Diaphragma, wenn man den Elektrolyten abwechselnd zur Kathode und Anode führt. In diesem Falle muß man aber besonders dafür sorgen, daß Kathoden- und Anodenraum während der Reduktion neutral bleiben, was leicht durch geeignete Zusätze (?) gelingt. (O. Dieffenbach, Darmstadt, D.R.P. 192519 vom 5. November 1905. Chem. Zentralblatt 1908, I, 911.) Verfasser dieser Monographie hat das Verfahren noch nicht nachprüfen können, so daß er über die Ausbeute an Nitrosobenzol keine Angaben machen kann.

3. 

p-Nitrosophenol — p-Hydroxylamino-phenol — p-Chinonmonimid — p-Aminophenol.

Die genannten Nitrosoverbindungen zeigen also denselben Reduktionsverlauf wie die entsprechenden Nitroverbindungen und liefern dementsprechend sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung Diamine bezw. Aminophenole. Bisher wurden folgende Nitrosoverbindungen untersucht:

1. p-Nitrosodiphenylamin.

a) Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode.

: p-Aminodiphenylamin. (Ausbeute 60 %.)

: Emeraldin. (Wurde als Nebenprodukt bei der Darstellung des p-Aminodiphenylamins erhalten.)[1])

Frank, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

[1]) Nover, Ber. Ber. **40**, 288 [1907].

b) Reduktion in alkoholisch-alkalischer Lösung an einer Nickelkathode.

: p-Aminodiphenylamin. (Ausbeute 85 %.)

Frank, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

2. p-Nitrosodimethylanilin.

liefert in alkoholisch-alkalischer Lösung an einer Nickelkathode:

: Dimethyl-p-phenylendiamin. (Entsteht nur dann in guter Ausbeute, wenn die Temperatur des Katholyten 20° nicht übersteigt.)

: p-Aminophenol. (Entsteht, wenn die Temperatur des Katholyten zwischen 40 und 50° liegt, neben Dimethylamin.)

Literatur siehe Nr. 1. Außerdem siehe D.R.P. 168273. Z. f. Elektrochem. **12**, 688 [1906].

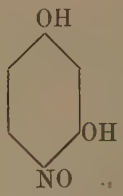
3. p-Nitrosophenol.

liefert in schwach alkalischer Lösung an einer Nickelkathode:

: p-Aminophenol. (Ausbeute gut.)

Literatur siehe Nr. 1.

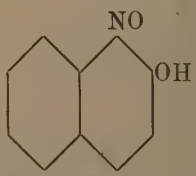
4. p-Nitrosoresorcin.



gibt in alkoholisch-salzsaurer Lösung an einer Bleikathode:

: p-Aminoresorcin. (Wurde als Tribenzoylderivat isoliert.) Die Reduktion des p-Nitrosoresorcins in schwefelsaurer Lösung oder nach dem Boehringerschen Verfahren führte zu keinen faßbaren Verbindungen. Literatur siehe Nr. 1.

5. α-Nitroso-β-naphtol.



gibt bei der Reduktion nach dem Boehringerschen Verfahren an einer Kupferkathode in verdünnt salzsaurer Lösung unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln:

: α-Amino-β-naphtol. (Ausbeute 40—60% neben verharzten Produkten.) Die Reduktionsprodukte, welche in alkalischer Lösung entstehen, konnten noch nicht identifiziert werden.

Literatur siehe Nr. 1.

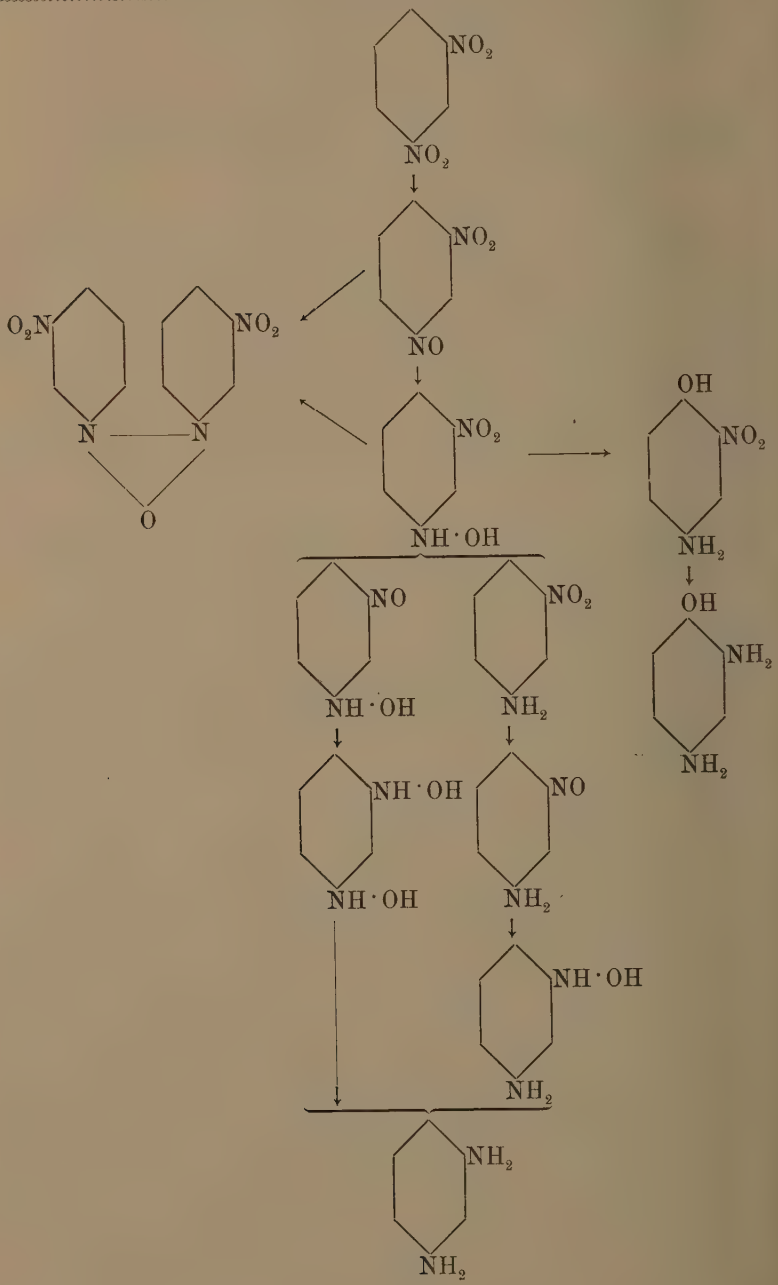
Dritter Abschnitt.

Elektrochemische Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen.

Während wir über den Reduktionsverlauf aromatischer Mononitroverbindungen auf Grund zahlreicher Experimentaluntersuchungen fast bis in alle Einzelheiten unterrichtet sind, ist unsere Kenntnis von dem kathodischen Verhalten aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen noch sehr unvollkommen, da diese Körper nur sehr selten und meist mit geringem Erfolg auf elektrochemischem Wege reduziert worden sind. Untersucht wurden überhaupt nur solche Polynitroverbindungen, deren Nitrogruppen sich in m-Stellung zueinander befinden.

Vor allen Dingen ließ sich lange Zeit die partielle Reduktion, d. h. die Ueberführung nur einer Nitrogruppe in eine Hydroxylamino-, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- bezw. Aminogruppe nicht oder nur sehr unvollkommen ausführen. Fast durchweg wurden in saurer Lösung die entsprechenden Polyamine und in alkalischer Lösung nur schwer identifizierbare Substanzen (Polyazoxyverbindungen) erhalten. Gibt es auch jetzt Verfahren zur partiellen Reduktion von Polynitroverbindungen auf elektrochemischem Wege, so müssen doch noch zahlreiche — zum Teil schwierige — Untersuchungen ausgeführt werden, ehe wir ein klares Bild von dem Reduktionsverlauf dieser Verbindungen gewinnen können; denn die Verhältnisse liegen bei der Reduktion der Polynitroverbindungen viel verwickelter als bei der der Mononitroverbindungen. Hierzu kommt noch, daß die entstehenden Reduktionsprodukte meist leicht veränderliche und deshalb schwer zu handhabende Stoffe sind.

Immerhin genügen die vorliegenden Versuchsergebnisse doch schon, uns den Weg zu weisen, der beschritten werden muß, um zur vollständigen Aufklärung des Reduktionsverlaufes der Polynitroverbindungen zu gelangen. Sie lassen auch erkennen, daß sich die Vorgänge bei der Reduktion von Polynitroverbindungen zu einem dem Haberschen ähnlichen Schema vereinigen lassen, das für m-Dinitrobenzol und seine Homologen folgende Gestalt annimmt:

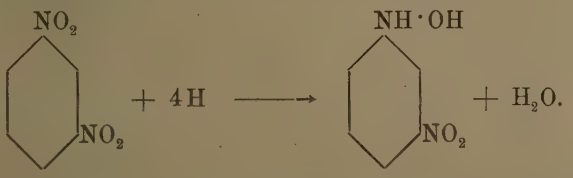

NO2
NO2
NO2
NO2
NO
O2N
NO2
N
N
O
NO2
NH·OH
OH
NO2
NH2
OH
NH2
NH2
NO
NO2
NH·OH
NH2
NH·OH
NO
NH·OH
NH2
NH·OH
NH2
NH2
NH2

Zunächst entsteht also m-Nitronitrosobenzol und aus diesem m-Nitrophenylhydroxylamin, das sich bei der Reduktion in fast neutraler Lösung in guter Ausbeute gewinnen läßt. In alkalischer Lösung kondensiert sich m-Nitrophenylhydroxylamin mit nachgeliefertem m-Nitronitrosobenzol zu m-Dinitroazoxybenzol, das infolge seiner geringen Löslichkeit in wäßrigem Alkohol fast quantitativ ausfällt und so der Weiterreduktion entzogen wird. In konzentrierter Schwefelsäure lagert sich m-Nitrophenylhydroxylamin in o-Nitro-p-aminophenol um, das zu m-Diaminophenol weiterreduziert wird. Bei der Reduktion in sehr verdünnter Säure geht m-Nitrophenylhydroxylamin in m-Nitrosophenylhydroxylamin und dieses in m-Phenylendihydroxylamin[1]) über, welches schließlich m-Phenylendiamin liefert. In mäßig konzentrierter salzsaurer Lösung in Gegenwart von Kupferchlorid oder Zinnchlorür wird m-Nitrophenylhydroxylamin in m-Nitroanilin verwandelt, das bei entsprechend langer Stromdauer gemäß dem Haberschen Schema über m-Nitrosoanilin und m-Aminophenylhydroxylamin zum m-Phenylendiamin reduziert wird.

Kapitel I.

Reduktion aromatischer Dinitroverbindungen in fast neutraler Lösung.

Wie schon im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, führt die Reduktion des m-Dinitrobenzols[2]) in fast neutraler Lösung zum m-Nitrophenylhydroxylamin:



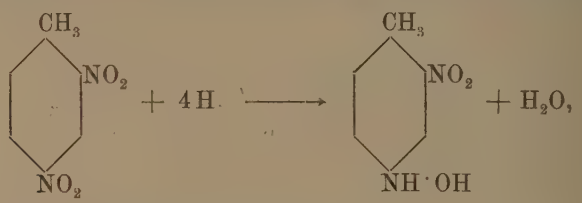
Die Reduktion wird in alkoholisch-wäßriger Lösung in der auf S. 80 für Mononitroverbindungen angegebenen Weise ausgeführt. Nach Beendigung der Elektrolyse destilliert man den Alkohol aus der Kathodenflüssigkeit im Vakuum ab und kristallisiert das sich aus dem

[1]) m-Phenylendihydroxylamin konnte bisher noch nicht in Substanz gefaßt werden. Seine Bildung ließ sich aber nachweisen durch Behandeln der Kathodenflüssigkeit mit Eisenchlorid, wobei m-Dinitrosobenzol erhalten wurde.

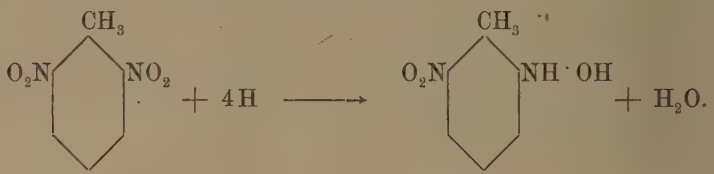
[2]) Brand, Ber. Ber. **38**, 4006 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 687 [1906].

Destillationsrückstand beim Abkühlen abscheidende m-Nitrophenylhydroxylamin aus heißem Benzol um.

Dem m-Dinitrobenzol analog verhalten sich 2,4-Dinitrotoluol und 2,6-Dinitrotoluol[1]). Ersteres liefert 2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol:

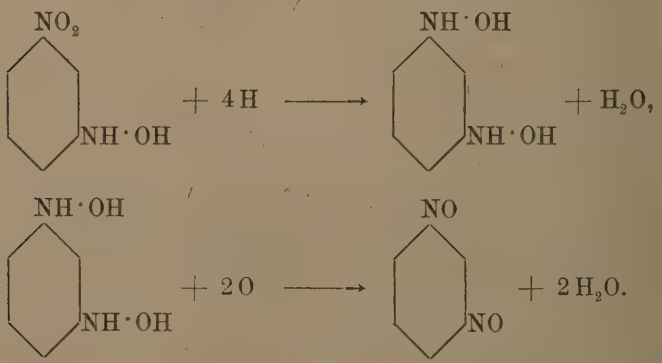


letzteres 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol:



2-Nitro-4-hydroxylaminotoluol und 2-Nitro-6-hydroxylaminotoluol lassen sich durch Zusatz von Wasser zur Kathodenlösung leicht in fester Form gewinnen.

Wendet man bei der Reduktion des m-Dinitrobenzols entsprechend mehr Strom an, so entsteht m-Phenylendihydroxylamin, das bisher noch nicht isoliert werden konnte. In Form des m-Dinitrosobenzols wurde es durch Behandeln mit Eisenchlorid dem Katholyten entzogen:



[1]) Brand und Zöller, Ber. Ber. **40**, 3324 [1907].

Kapitel II.

Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen in mäßig saurer Lösung.

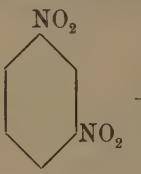
Je nach den Versuchsbedingungen werden bei der elektrochemischen Reduktion von Polynitroverbindungen in mäßig saurer Lösung entweder alle Nitrogruppen (totale Reduktion) oder aber nur eine Nitrogruppe (partielle Reduktion) in Aminogruppen verwandelt.

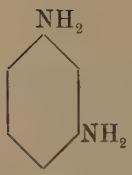
1. Ueberführung von Polynitroverbindungen in Polyaminoverbindungen.

Reduziert man Polynitroverbindungen nach dem Elbsschen Verfahren — an Bleikathoden in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung — oder nach Boehringer — in salz- oder schwefelsaurer Lösung oder als Suspension in Gegenwart von Zinnchlorür oder Kupfersalzen —, also in beiden Fällen in sehr verdünnt saurer Lösung, so entstehen in guter Ausbeute die entsprechenden Polyaminoverbindungen. Eine glatt verlaufende partielle Reduktion läßt sich jedoch weder nach der Elbsschen noch nach der Boehringerschen Methode erzielen; denn nach den bisherigen Erfahrungen scheint die —NH·OH-Gruppe der Nitroarylhydroxylamine in sehr schwach saurer Lösung nur langsam von Kupferschwamm, Kupferchlorür oder Zinnchlorür in die Aminogruppe übergeführt zu werden. Ehe daher die Reduktion der einen Nitrogruppe zur Aminogruppe beendet ist, werden schon die noch vorhandenen Nitrogruppen angegriffen, und man erhält über die im allgemeinen Teil angegebenen Phasen Polyamine. In welch geringem Maße Kupfer- und Zinnsalze in schwach saurer Lösung an dem Reduktionsprozeß der Polynitroverbindungen beteiligt sind, geht unter anderem daraus hervor, daß sich die Kathode schon sehr bald nach Beginn der Reduktion mit Kupfer- bezw. Zinnschwamm bedeckt, ehe noch die größte Menge der angewandten Polynitroverbindung reduziert worden ist. Würden Kupfer- bezw. Zinnsalze die Reduktion der Polynitroverbindungen in schwach saurer Lösung in irgend einer Phase beeinflussen, so würde nach dem auf S. 115 Gesagten die Abscheidung von Kupfer- bezw. Zinnschwamm erst dann erfolgen, wenn die Kathodenflüssigkeit keine Polynitroverbindung mehr enthält.

Sowohl das Elbssche als auch das Boehringersche Ver-

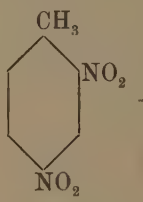
fahren [1]) verdienen zur Darstellung von Polyaminen vor den chemischen Methoden zweifelsohne den Vorzug, da sie zu metallsalzfreien Lösungen der Aminsalze führen. Im folgenden seien die bisher auf elektrochemischem Wege reduzierten Polynitroverbindungen zusammengestellt:

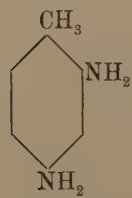
1. m-Dinitrobenzol. 

 : m-Phenylendiamin.

Die Ausbeute beträgt nach dem Elbsschen Verfahren in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung an Bleielektroden je nach der Säurekonzentration 89—94,6 %. Aehnlich waren die Resultate in oxalsaurer Lösung. Nach dem Boehringerschen Verfahren (in salzsaurer Lösung bei Gegenwart von Zinnchlorür) wurden 83 % des an der Reduktion beteiligten m-Dinitrobenzols in m-Phenylendiamin verwandelt.

D.R.P. 116942. Z. f. Elektrochem. 7, 569—571 [1901]. J. d. Elektrochem. 8, 587 [1902]. Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

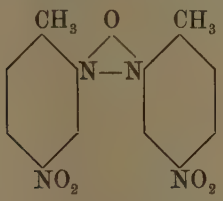
2. 2,4-Dinitrotoluol. 

 : 2,4-Toluylendiamin.

Die Ausbeute betrug beim Reduzieren nach dem Boehringerschen Verfahren 65,5—69,5 %. Bei der Reduktion in alkoholisch-schwefelsaurer

[1]) Die praktische Ausführung der Elbsschen und Boehringerschen Reduktionsmethoden siehe auf S. 85 und 90 dieser Monographie.

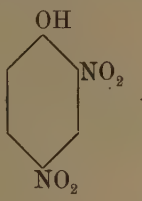
Lösung an Bleielektroden nach Elbs entstanden neben m-Toluylendiamin beträchtliche Mengen von

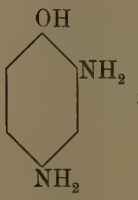


: 2,2′-Azoxy-4,4′-Dinitrotoluol.

Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

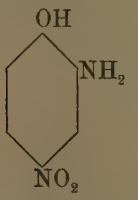
3. 2,4-Dinitrophenol.





: 2,4-Diaminophenol.

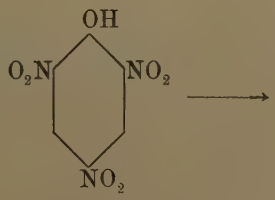
Das Boehringersche Verfahren ergab eine Ausbeute von 66,4 %. Bei der Reduktion nach Elbs entstanden neben dem 2,4-Diaminophenol auch Spuren von

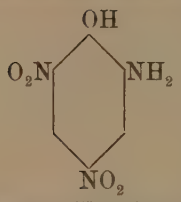


: 2-Amino-4-nitrophenol.

Elbs, J. f. pr. Chem. (2) **43**, 43 [1891]. Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

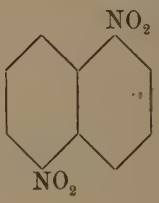
4. Pikrinsäure.





: Pikraminsäure. Die Ausbeute betrug nach dem Elbsschen Verfahren 5%. Die übrigen Reduktionsprodukte konnten nicht identifiziert werden.

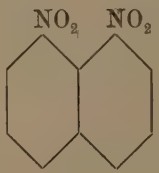
Literatur siehe Nr. 3.

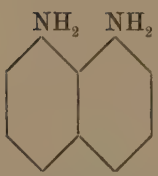
5. 1,5-Dinitronaphtalin. 

: 1,5-Naphtylendiamin.

Die besten Ausbeuten wurden in eisessig-schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode erhalten.

Möller, Elektrochem. Z. **10**, 199, 222 [1903—1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 758 [1906].

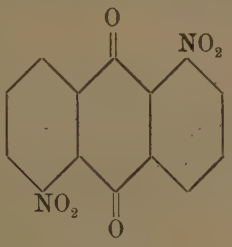
6. 1,8-Dinitronaphtalin. 

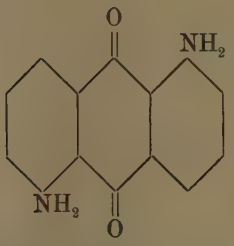


: 1,8-Naphtylendiamin.

Literatur siehe Nr. 5.

7. 1,5-Dinitroanthrachinon.



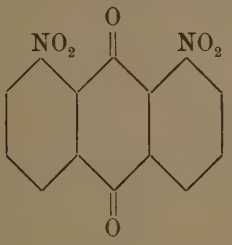


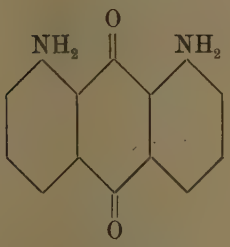
: 1,5-Diaminoanthrachinon.

Die beste Ausbeute erhält man unter den beim 1,5-Dinitronaphtalin angegebenen Bedingungen. Nebenher entstehen noch andere bisher nicht identifizierte Produkte.

Möller, Z. f. Elektrochem. **7**, 741, 797; J. d. Elektrochem. **8**, 598 [1904]; Elektrochem. Z. **10**, 223 [1903—1904]; J. d. Elektrochem. **11**, 758 [1906].

8. α-Dinitroanthrachinon (1,8-Dinitroanthrachinon).





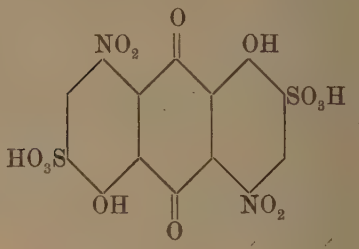
: α-Diaminoanthrachinon (1,8-Diaminoanthrachinon).

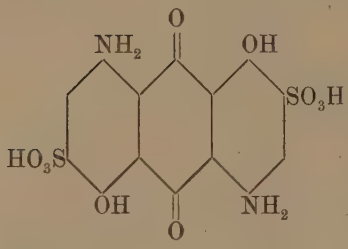
Literatur siehe Nr. 7.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß nach den Angaben des D.R.P. 105501 [1]) die Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer u. Co. Dinitroanthrarufindisulfosäure und Dinitrochrysazindisulfosäure in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden zu den entsprechenden Diaminoverbindungen reduzieren:

[1]) J. d. Elektrochem. **7**, 484 [1901].

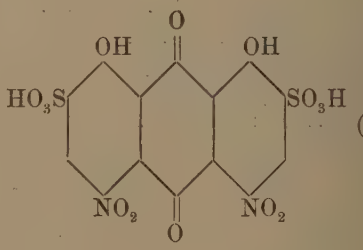
9. Dinitroanthrarufindisulfosäure.

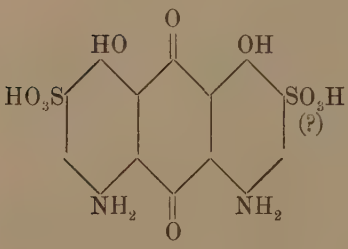




: Diaminoanthrarufindisulfosäure (Alizarinsaphirol.)

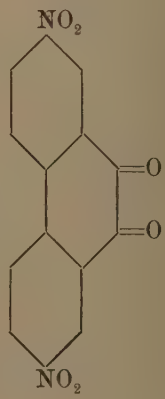
10. Dinitrochrysazindisulfosäure.

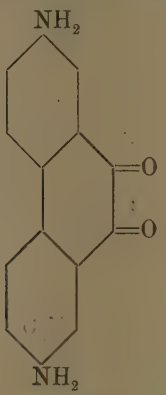




: Diaminochrysazindisulfosäure.

11. 2,7-Dinitrophenanthrenchinon.



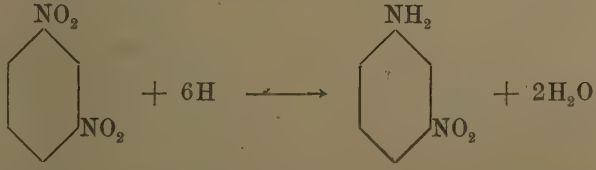


: 2,7-Diaminophenanthrenchinon.

Literatur siehe Nr. 7.

2. Partielle Reduktion aromatischer Dinitroverbindungen.

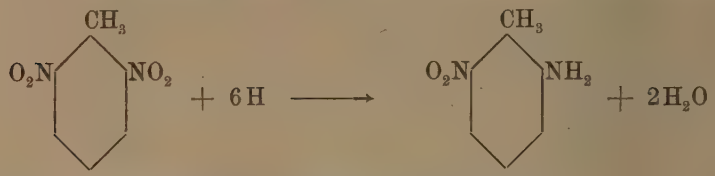
Nach den Angaben von Brand[1]) gelingt die partielle Reduktion des m-Dinitrobenzols mit Hilfe des Boehringerschen Verfahrens, falls die Kathodenflüssigkeit mindestens 10 % Chlorwasserstoff enthält. Um die Bildung von Polyaminoverbindungen möglichst einzuschränken, reduziert man mit mäßiger Stromdichte. Die besten Resultate wurden bei der Reduktion an Kupferkathoden in Gegenwart von Kupferchlorid bei etwa 80—90° erzielt. Allerdings werden unter diesen Umständen die Kupferkathoden nicht unbedeutend angegriffen. Das Verfahren besitzt nur wissenschaftlichen Wert und kann mit den rein chemischen Darstellungsmethoden für m-Nitranilin und für die m-Nitrotoluidine kaum in Wettbewerb treten. Außer der Umwandlung von m-Dinitrobenzol in m-Nitranilin:



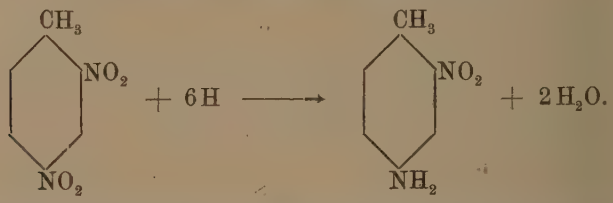
gelang Brand gemeinsam mit Zöller[2]) noch die Reduktion von 2,6-Dinitrotoluol zu 2-Nitro-6-aminotoluol:

[1]) Brand, Ber. Ber. **38**, 4006 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 687 [1906].

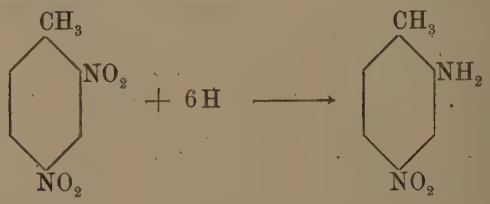
[2]) Brand und Zöller, Ber. Ber. **40**, 3324 [1907]. Zöller, Inaug.-Dissertation. Gießen 1907.



und von 2,4-Dinitrotoluol zu 2-Nitro-4-aminotoluol:



Die Bildung von 2-Nitro-4-aminotoluol bei der elektrochemischen Reduktion des 2,4-Dinitrotoluols ist deshalb auffallend, weil Anschütz und Heusler[1]) mit Zinnchlorür und Salzsäure aus 2,4-Dinitrotoluol das 4-Nitro-2-aminotoluol erhielten:



Kapitel III.

Reduktion der Dinitro- und Polynitroverbindungen in stark saurer Lösung.

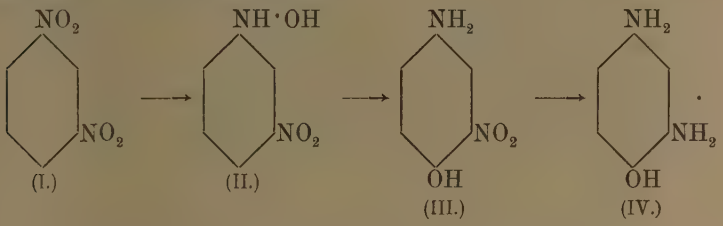
Ueber das Verhalten von m-Dinitrobenzol und 2,4-Dinitrotoluol bei der elektrochemischen Reduktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung liegen Angaben von Gattermann und Abresch[2]) vor.

m-Dinitrobenzol liefert bei der Reduktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung 2,4-Diaminophenol. Die Reduktion verläuft nach den bisherigen Erfahrungen in folgender Weise. m-Dinitrobenzol (I.) wird zunächst zu m-Nitrophenylhydroxylamin (II.) reduziert, das sich unter

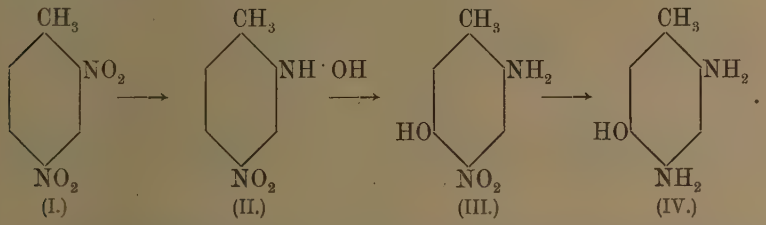
[1]) Anschütz und Heusler, Ber. Ber. **19**, 2161 [1886].

[2]) Gattermann und Abresch, Ber. Ber. **26**, 1848 [1893]. Vergl. auch D.R.P. 75260.

dem Einfluß der konzentrierten Schwefelsäure in 2-Nitro-4-aminophenol (III.) umlagert[1]). 2-Nitro-4-aminophenol geht bei weiterer Reduktion in 2,4-Diaminophenol (IV.) über[2]):



2,4-Dinitrotoluol (I.) gibt unter den gleichen Bedingungen Diaminokresol ($CH_3 : NH_2 : NH_2 : OH = 1 : 2 : 4 : 5$). Hier entsteht wahrscheinlich zunächst über das 2-Hydroxylamino-4-nitrotoluol (II.) 2-Amino-4-nitro-5-oxytoluol (III.), das zum Diaminokresol (IV.) weiter reduziert wird:

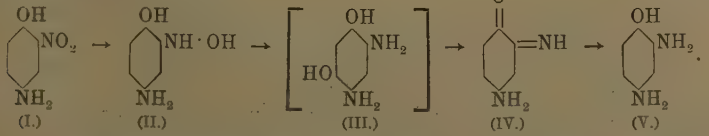


Löb[3]) reduzierte ferner m-Dinitrobenzol bei Gegenwart von Formaldehyd in salzsaurer Lösung und erhielt dabei Kondensationsprodukte der Reduktionszwischenprodukte mit Formaldehyd.

---

[1]) m-Nitrophenylhydroxylamin lagert sich unter dem Einfluß konzentrierter Schwefelsäure in 2-Nitro-4-aminophenol um. Brand, Ber. Ber. **38**, 4012 [1905].

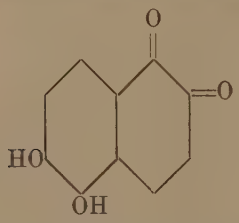
[2]) Das Verhalten des 2-Nitro-4-aminophenols (I.) bei der Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure steht im besten Einklang mit der Elbsschen Regel (vergl. diese Monographie S. 211). Das zwischendurch entstehende 2-Hydroxylamino-4-aminophenol (II.) lagert sich nicht in Diaminoresorcin (III.) um, sondern geht in 4-Amino-1,2-chinonmonimid (IV.) über, das der Reduktion zum 2,4-Diaminophenol (V.) anheimfällt:



[3]) D.R.P. 99312 [1897]. J. d. Elektrochem. **5**, 434 [1899]; **6**, 378 [1900].

Schließlich seien noch einige Patente angeführt, die sich ebenfalls auf die Reduktion von Polynitroverbindungen in konzentrierter Schwefelsäure beziehen.

Nach den Angaben der Bad. Anilin- und Sodafabrik[1]) liefern α_1-α_4-Dinitronaphtalin oder ein Gemisch von α_1-α_4- und α_1-α_3-Dinitronaphtalin bei der elektrochemischen Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure bei 130° eine Verbindung, die beim Kochen der mit wenig Wasser verdünnten Kathodenflüssigkeit in Naphtazarin übergeht:



(5,6-Dioxy-1,2-naphtochinon.)

Blaue Beizenfarbstoffe stellt dieselbe Firma[2]) durch kathodische Reduktion des 1,4-Dinitroanthrachinons in rauchender Schwefelsäure her.

Kapitel IV.

Reduktion aromatischer Dinitro- und Polynitroverbindungen in alkalischer Lösung.

Die Reduktion aromatischer Polynitroverbindungen in alkalischer Lösung führt an Nickelkathoden meist zu einem negativen Resultate, da sich das Nickeldrahtnetz nach kurzer Zeit mit einem festhaftenden Ueberzug von Reduktions- und Umwandlungsprodukten der Polynitroverbindungen bedeckt, der jede Reduktionswirkung an der Kathode unterbindet[3]). Diesem Uebelstand begegnet man nach Brand[4]) zweckmäßig durch Verwendung von Quecksilberkathoden, auf denen die Bildung eines festhaftenden Niederschlags von vornherein ausgeschlossen ist. Hält man die Kathodenflüssigkeit mit Hilfe eines kräftigen Rührers in dauernder Bewegung, so gelingt es leicht, die Quecksilberkathode während des Verlaufs der Elektrolyse blank zu halten. Zweckmäßig

[1]) D.R.P. 79406 [1894]; J. d. Elektrochem. **2**, 252 [1896].

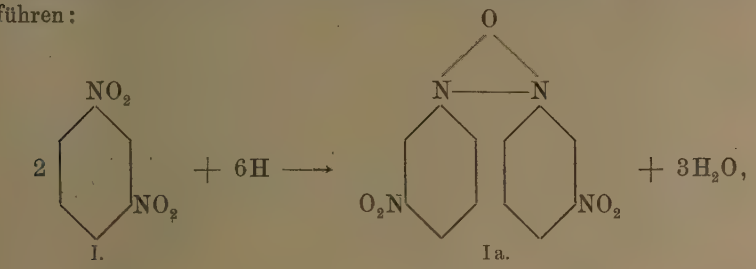
[2]) D.R.P. 92800 und 92998 [1896].

[3]) Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.

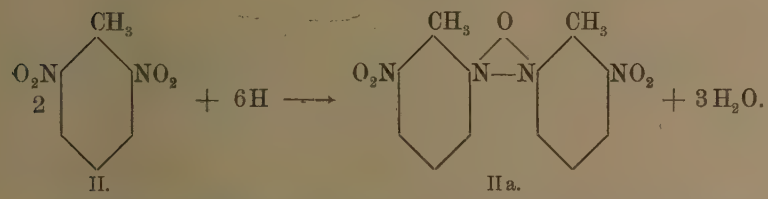
[4]) Brand, Ber. Ber. **38**, 4012 [1905]. Z. f. Elektrochem. **12**, 687 [1906]. Versuche, das Quecksilber durch leicht flüssige Legierungen zu ersetzen, waren bisher erfolglos. Vergl. Zöller, Inaug.-Dissertation. Gießen 1907.

nimmt man die Reduktion in einem von Orbig[1]) auf Veranlassung von Elbs zur Reduktion von Ketonen an einer Quecksilberkathode konstruierten Apparat vor.

Um eine starke Anhäufung von Alkali im Kathodenraum und die damit verbundene Verharzung der Reduktionsprodukte zu verhüten, setzt man der Kathodenflüssigkeit Essigester zu, den man im Verlaufe der Elektrolyse in dem Maße, in dem er vom Alkali verseift wird, ergänzt. Auf diese Weise gelang es Brand[2]) m-Dinitrobenzol (I.) fast quantitativ in m-Dinitroazoxybenzol (Ia.) und Brand und Zöller[3]) 2,6-Dinitrotoluol (II.) in 2,2′-Dinitro-6,6′-azoxytoluol (IIa.) überzuführen:



I. Ia.



II. IIa.

Sowohl m-Dinitroazoxybenzol als auch 2,2′-Dinitro-6,6′-azoxytoluol sind in kaltem und heißem Alkohol außerordentlich schwer löslich und scheiden sich während der Elektrolyse in fast reinem Zustand ab.

Weniger glatt gelingt die Reduktion des 2,4-Dinitrotoluols (III.), die zum 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol oder 4,4′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol führen kann. Brand und Zöller erhielten in alkalischer Lösung nur 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol (IIIa.), während nach Weyprecht[4]) 4,4′-Dinitro-2,2′-azoxytoluol (IIIb.) als Nebenprodukt bei der Reduktion in schwefelsaurer Lösung entsteht:

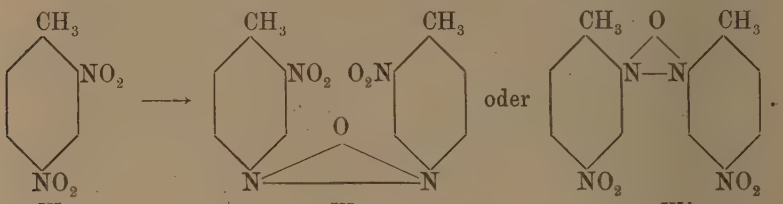
---

[1]) Orbig, Inaug.-Dissertation. Gießen 1906.

[2]) Brand, Ber. Ber. **38**, 4012 [1905]; Z. f. Elektrochem. **12**, 687 [1906].

[3]) Brand und Zöller, Ber. Ber. **40**, 3329 [1907]. Zöller, Inaug.-Dissertation. Gießen 1907.

[4]) Weyprecht, Inaug.-Dissertation. Gießen 1902.



Wie schon gesagt wurde, ist die Ausbeute an 2,2′-Dinitro-4,4′-azoxytoluol mäßig, da einerseits infolge der geringen Bildungsgeschwindigkeit des Dinitroazoxytoluols 2-Nitro-4-aminotoluol entsteht, anderseits Dinitroazoxytoluol wegen seiner leichten Löslichkeit in heißem Alkohol zum großen Teil während der Elektrolyse gelöst bleibt und der Weiterreduktion anheimfällt.

Die Versuche über das Verhalten der Dinitroazoxyverbindungen bei der Reduktion in alkalischer Lösung sind noch nicht abgeschlossen. Wahrscheinlich gehen die Dinitroazoxyverbindungen in Polyazoxyverbindungen über.

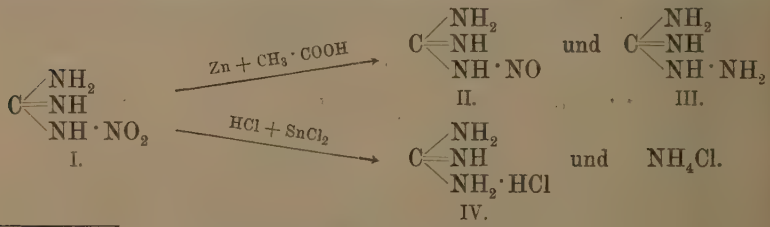
Vierter Abschnitt.

Elektrochemische Reduktion von Nitraminen und Nitrosaminen.

Kapitel I.

Die Reduktion von Nitraminen.

Von Nitraminen sind bisher nur Nitroguanidin und Nitrobiuret auf ihr kathodisches Verhalten geprüft worden. Nach den Untersuchungen von Thiele[1]) liefert Nitroguanidin (I.) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig Nitroso- (II.) und Aminoguanidin (III.), mit Zinnchlorür und Salzsäure hingegen salzsaures Guanidin (IV.) und Salmiak:



[1]) Thiele, Ann. **270**, 23 [1892]; **273**, 133 [1893].

Auf Veranlassung von Elbs reduzierte Frank[1]) Nitroguanidin auf elektrochemischem Wege. Er erhielt bei der Reduktion von in 2%iger wässeriger oder alkoholischer Schwefelsäure suspendiertem Nitroguanidin an einer Bleikathode bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur Aminoguanidin in einer Ausbeute von 30—40% der Theorie.

Wie bei der chemischen, so bot auch bei der elektrochemischen Reduktion die Isolierung des Aminoguanidins große Schwierigkeiten.

Alle anderen Versuchsbedingungen — Reduktion von Nitroguanidin als schwefelsaure Suspension an Quecksilber-, Nickel- oder Platinkathoden, als salzsaure Suspension nach Boehringer, als essigsaure Suspension bei Gegenwart von Blei- oder Natriumacetat an Bleikathoden und in alkalischer Lösung — führten zwar zu stark reduzierenden Kathodenflüssigkeiten (ein Zeichen, daß sich Aminoguanidin gebildet hatte), aber beim Aufarbeiten der Kathodenlösung konnte stets nur Guanidin neben Ammoniak erhalten werden. Bei den zuletzt geschilderten (resultatlosen) Versuchen zeigte die intensiv gelbe Farbe der Kathodenflüssigkeit an, daß die Reduktion des Nitroguanidins über Nitrosoguanidin führte. Merkwürdigerweise blieb die Bildung von Nitrosoguanidin in den Fällen, in denen faßbare Mengen von Aminoguanidin entstanden, aus. Frank glaubt daher, daß die Spaltung des Nitroguanidins bei der Reduktion in Ammoniak und Guanidin auf die Zersetzung von Nitrosoguanidin durch Säure zurückzuführen ist:

a) $C(=NH)(NH_2)(NH\cdot NO_2) + 2H \longrightarrow C(=NH)(NH_2)(NH\cdot NO) + H_2O;$

b) $C(=NH)(NH_2)(NH\cdot NO) + H_2O \longrightarrow C(=NH)(NH_2)_2 + HO\cdot NO;$

c) $O{=}N\cdot OH + 6H \longrightarrow NH_3 + 2H_2O.$

Allerdings ist auch die Annahme berechtigt, daß schon gebildetes Aminoguanidin zu Guanidin und Ammoniak reduziert wird:

a) $C(=NH)(NH_2)(NH\cdot NO_2) + 6H \longrightarrow C(=NH)(NH_2)(NH\cdot NH_2);$

b) $C(=NH)(NH\cdot NO_2)(NH\cdot NH_2) + 2H \longrightarrow C(=NH)(NH_2)_2 + NH_3.$

[1]) Frank, Inaug.-Dissertation. Gießen 1903.

Nach dem D.R.P. 167637 der Firma Boehringer & Söhne[1]) gelingt die Ueberführung von Nitroguanidin in Aminoguanidin mit einer Ausbeute von 80%, wenn man Nitroguanidin an einer aufgerauhten bezw. mit Zinnschwamm bedeckten Zinnkathode reduziert[2]). Für ein gutes Gelingen der Reduktion ist erforderlich, daß die Temperatur des Bades 8—10° nicht übersteigt, und daß man dem Katholyten im Verlauf der Elektrolyse immer nur so viel Schwefelsäure zufügt, als gerade zur Bindung des entstehenden Aminoguanidins nötig ist. Die Stromdichte beträgt zweckmäßig 2,5 A./qdcm.

Nach einer Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. Elbs gelingt auf elektrochemischem Wege auch die Reduktion des Nitrobiurets zu Aminobiuret mit befriedigender Ausbeute:

$$H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2 \xrightarrow{+6H} H_2N\cdot CO\cdot NH\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2 + 2H_2O.$$

Die günstigsten Arbeitsbedingungen entsprechen den beim Nitroguanidin angegebenen.

Kapitel II.

Die Reduktion von Nitrosaminen.

Nitrosamine werden auf chemischem Wege von Zink und Essigsäure in der Hauptsache zu asymmetrischen Hydrazinen, von Zinnchlorür und Salzsäure dagegen zu sekundären Aminen und Ammoniak reduziert:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N\cdot NO + 4H \xrightarrow{(Zn + CH_3\cdot COOH)} \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N\cdot NH_2 + H_2O;$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!N\cdot NO + 6H \xrightarrow{(SnCl_2 + HCl)} \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\!NH_2 + NH_3 + H_2O.$$

Gleiches Verhalten zeigen Diphenylnitrosamin und Phenyl-α-naphtylnitrosamin bei der elektrochemischen Reduktion[3]). In mineralsaurer Lösung werden sie in die entsprechenden sekundären Amine und Ammoniak gespalten, während sie in essigsaurer Lösung die zugehörigen unsymmetrischen Hydrazine liefern.

a) In mineralsaurer Lösung:

Diphenylnitrosamin ⟶ Diphenylamin + Ammoniak

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!N\cdot NO \xrightarrow{+6H} \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!NH + NH_3 + H_2O.$$

[1]) Z. f. Elektrochem. **12**, 686 [1906].

[2]) Die „aufgerauhte" Zinnkathode erzeugt man, indem man dem Katholyten eine geringe Menge Zinnchlorür zusetzt.

[3]) Freundliche Privatmitteilung des Herrn Prof. Dr. Elbs.

Phenyl-α-naphtyl-nitrosamin ⟶ Phenyl-α-naphtylamin + Ammoniak

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!>\!N\cdot NO \xrightarrow{+6H} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!>\!NH + NH_3 + H_2O.$$

b) In essigsaurer Lösung:

Diphenylnitrosamin ⟶ as. Diphenylhydrazin

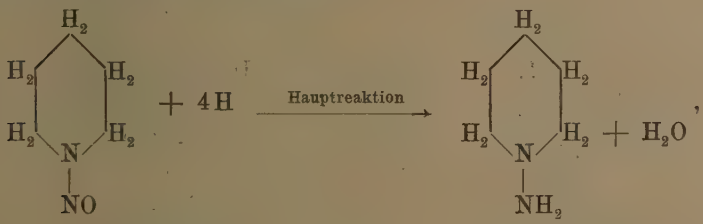
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!N\cdot NO \xrightarrow{+4H} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!N\cdot NH_2 + H_2O.$$

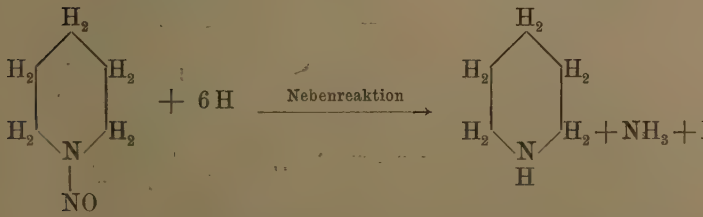
Phenyl-α-naphtylnitrosamin ⟶ as. Phenyl-α-naphtylhydrazin

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!>\!N\cdot NO \xrightarrow{+4H} \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\!>\!N\cdot NH_2 + H_2O.$$

Die Ausbeuten an den as. Hydrazinen sind an Nickelkathoden recht befriedigende.

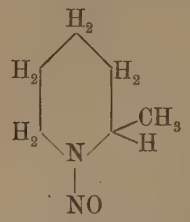
Zu ähnlichen Resultaten war schon früher Ahrens[1]) bei der elektrochemischen Reduktion von Nitrosoverbindungen des Piperidins und dessen Homologen gelangt. Ahrens arbeitete in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden bei mäßiger Temperatur und erhielt aus Nitrosopiperidin neben Piperidin und Ammoniak in der Hauptsache N-Aminopiperidin (Piperylhydrazin):



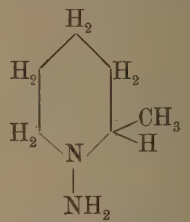


[1]) Ahrens, Z. f. Elektrochem. **2**, 578 [1896]; J. d. Elektrochem. **3**, 312 [1897]. Ahrens und Sollmann, Chem. Zeitschr. **2**, 414 [1903]; Z. f. Elektrochem. **10**, 391 [1904]; J. d. Elektrochem. **10**, 765 [1905].

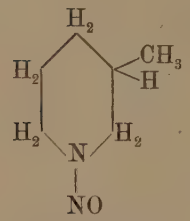
Dem Nitrosopiperidin analog verhielten sich folgende Verbindungen:



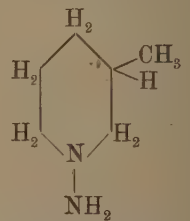
Nitroso-α-pipekolin



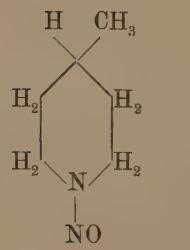
N-Amino-α-pipekolin.
(α-Pipekolylhydrazin.)



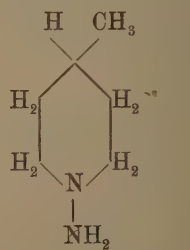
Nitroso-β-pipekolin



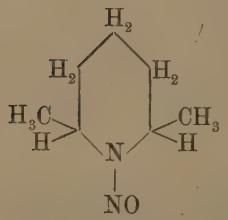
N-Amino-β-pipekolin.
(β-Pipekolylhydrazin.)



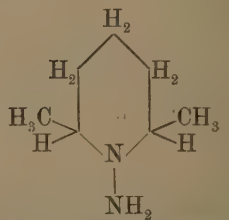
Nitroso-γ-pipekolin



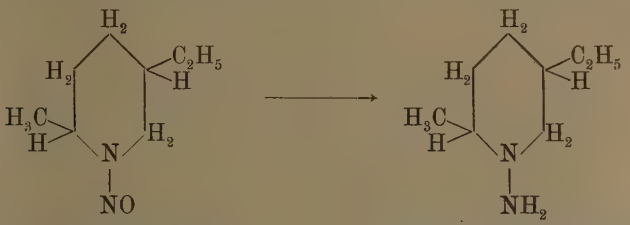
N-Amino-γ-pipekolin.
(γ-Pipekolylhydrazin.)



Nitroso-α,α-dimethylpiperidin
(Nitroso-α,α-lupetidin)

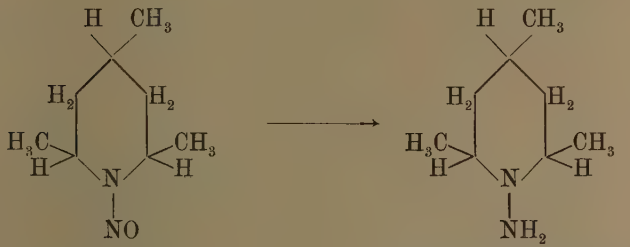


N-Amino-α,α-dimethylpiperidin.
(α,α-Dimethylpiperylhydrazin.)



Nitrosoaldehydkopellidin

N-Aminoaldehydkopellidin.
(Aldehydkopellidylhydrazin.)



Nitroso-s-trimethylpiperidin

N-Amino-s-trimethylpiperidin.
(s-Trimethylpiperylhydrazin.)

Druckfehlerberichtigungen.

Auf Seite 55: Statt „β-Alphylhydroxylamine“ lies „β-Alkylhydroxylamine“.
„ „ 58: Statt „die Reduktionszwischenprodukte“ lies „der Reduktionszwischenprodukte“.
„ „ 85: Statt „Diphenylin und o,p-Diaminobiphenyl“ lies „Diphenylin oder o,p-Diaminobiphenyl“.
„ „ 121: Statt „3-Nitro-4-aminophenetol“ lies „3-Nitro-4-laktylaminophenetol.“

Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie[1]).

Die Reaktion Ferrosalz-Permanganat in salzsaurer Lösung.

Von

Dr. **A. Skrabal,**

Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Wien.

Mit 1 Abbildung.

Inhalt: Das Koexistenzprinzip. Katalyse (E. Mitscherlich und Berzelius). Die induzierten Reaktionen (Liebig und Keßler). Die verschiedenen Arten der gegenseitigen Beeinflussung zweier Reaktionen. Die Rolle der induzierten Reaktionen, namentlich in der analytischen Chemie. Die Erklärung der Katalyse und der Induktion (reine Katalyse und Uebertragungskatalyse). Reaktionsmechanismus. Die Sauerstoffaktivierung. Neuere Arbeiten über induzierte Reaktionen. Allgemeines über den Chemismus der Oxydationsreduktionsvorgänge. Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Stabilität der Produkte einer Reaktion. Die Reaktionsstufenregel. Die automatische Selbstregulierung der chemischen Reaktionen. Die durch Oxalsäure und Ferrosalz induzierte Reaktion zwischen Permanganat und Salzsäure. Die Induktion als Funktion der Geschwindigkeit. Schlußwort.

„Das Ziel der Naturwissenschaft ist der Zusammenhang der Erscheinungen." Sehen wir nach dem Wege, auf welchem sich die Chemiker verschiedener Zeiten diesem von E. Mach[2]) hingestellten Ziele zu nähern trachteten, so stoßen wir auf zwei ganz extreme Anschauungen. Die eine und von den Alchimisten vertretene geht dahin, daß zwischen allen nur denkbaren Erscheinungen ein Zusammenhang bestehen müsse. Bei der unendlichen Mannigfaltigkeit der Erscheinungen lassen darum die alchimistischen Rezepte an Kompliziertheit nichts zu wünschen übrig. „So kann z. B. ein Alchimist oder Hexenmeister leicht meinen, wenn er Quecksilber mit einem

---

[1]) Die vorliegende Arbeit gibt im wesentlichen den Inhalt eines Vortrages wieder, den der Verfasser anläßlich seiner Habilitierung im Frühjahr 1905 gehalten hat. Da sie erst im Winter 1907/08 niedergeschrieben wurde, konnte auch die neuere Literatur Berücksichtigung finden.

[2]) E. Mach, Erhaltung der Arbeit. Prag 1872.

Judenbart und einer Türkennase um Mitternacht auf einem Kreuzweg kocht, während im Umkreise einer Meile niemand hustet, würde er Gold bekommen“ [1]). Die andere und von der modernen Naturwissenschaft aufgenommene Ansicht findet ihren Ausdruck in dem sogenannten „Koexistenzprinzip“. „In der Chemie wird aber wie in der Physik die verwirrende Mannigfaltigkeit der gleichzeitigen Wirkungen übersichtlich durch das gleiche Prinzip: das der Unabhängigkeit des Verlaufes jedes individuellen Vorganges von allen anderen“ [2]). Es läßt sich an Beispielen zeigen, daß dieses Prinzip der Koexistenz nicht absolut zutreffend ist, daß prinzipiell nicht zwei Erscheinungen denkbar sind, welche vollkommen voneinander unabhängig wären. Wenn nun auch alle Umstände auf den Verlauf einer von uns herbeizuführenden Reaktion von Einfluß sind, so sind sie dies doch auf keinen Fall im gleichen Maße. Zur Feststellung dieses Maßes bleibt uns nichts anderes übrig, als einen Versuch unter wechselnden Verhältnissen zu wiederholen, um auf diese Art die „wesentlichen“ von den „unwesentlichen“ Versuchsbedingungen unterscheiden zu lernen. Die letzteren werden wir dann künftighin vernachlässigen können.

Das Koexistenzprinzip entspricht einem idealen Grenzfalle, zu welchem wir auf dem Wege des Abstraktionsverfahrens gelangen. Letzteres muß immer dann angewandt werden, wenn es gilt, aus der verwirrenden Mannigfaltigkeit der gleichzeitigen Erscheinungen einfache Gesetze abzuleiten. „Die Wissenschaft,“ sagt Mach, „ist fast mehr durch das gewachsen, was sie zu ignorieren verstanden, als durch das, was sie berücksichtigt hat.“

In der Chemie sind es im wesentlichen zwei Erscheinungen, welche die Ungültigkeit des Koexistenzprinzips dartun. Es sind dies einerseits die Beeinflussungen der Reaktionen durch „Katalyse“ [3]), anderseits die Erscheinungen „der induzierten Reaktionen“.

---

[1]) E. Mach, loc. cit.

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig 1896 bis 1902), **II**, **2**, 244.

[3]) Zusammenfassende Arbeiten über Katalyse siehe u. a. bei: W. Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 995 [1901]. — M. Bodenstein, Chem. Zeitung **26**, 1075 [1902]. — G. Bredig, Ergebn. der Physiologie **I**, 134 [1902]. — G. Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 732 [1903]. — A. Skrabal, Oesterr. Chem. Zeitung **6**, 533 [1903]. — W. A. Roth, Zeitschr. phys.-chem. Unterr. **16**, 151 [1903]. — F. Haßler, Zeitschr. f. angew. Chem. **17**, 1540 [1904]. — W. Herz, Bd. XI der Sammlung Ahrens (Stuttgart 1906). — F. Raschig, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1748 [1906] und hierzu G. Heller, Zeitschr. f. angew. Chem. **20**, 1693 [1907]. — G. Bredig, Biochem. Zeitschr. **6**, 283 [1907].

Seit ungefähr einem Jahrhundert sind Vorgänge bekannt, deren Verlauf nur dann beobachtet werden kann, wenn bestimmte Stoffe zugegen sind, obgleich letztere an der Reaktion scheinbar gar nicht teilnehmen und im unverbrauchten Zustande nach Ablauf der Reaktion wieder zurückgewonnen werden können. Nach E. Mitscherlich[1]) nennt man diese Erscheinung „Kontaktwirkung", nach J. Berzelius[2]) „Katalyse"[3]). Die katalytische Kraft scheint nach Berzelius darin zu bestehen, daß Körper durch ihre bloße Gegenwart, und nicht durch ihre Verwandtschaft, die bei dieser Temperatur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen[4]). Weder Mitscherlich noch Berzelius wollten eine Erklärung geben oder auch nur eine Meinung über die nächste Ursache dieser Erscheinung äußern. Sie wollten lediglich mit diesen Worten einer eigenen Klasse von chemischen Reaktionen einen Namen geben, um sie mit letzterem kurz zu bezeichnen. Wenn mit diesem Namen Mißbrauch getrieben wurde, so sind hieran die genannten Männer sicherlich nicht schuld, was schon von C. F. Schönbein[5]) ausdrücklich betont wurde. J. Berzelius[6]) und C. F. Schönbein[7]) haben auf die auffallende Analogie zwischen der Kontaktwirkung in der anorganischen Chemie und der Fermentwirkung der organischen und organisierten Welt hingewiesen. E. Lenssen und J. Löwenthal[8]) meinten, man könnte die katalytischen Erscheinungen mit dem Ausdruck „anorganische Fermentation" bezeichnen.

Die Definition der Katalysatoren als „Reaktionsbeschleuniger" stammt 1893 von W. Ostwald[9]). „Früher glaubte man, daß gewisse Stoffe durch ihre Gegenwart zwischen anderen Stoffen Reaktionen hervorbringen könnten, die ohne diese überhaupt nicht stattfänden[10])."

---

[1]) Pogg. Ann. **31**, 273 [1834].

[2]) J. Berzelius und F. Wöhler, Jahresber. der physischen Wissensch. **15**, 237 [1836].

[3]) Das Wort „Katalyse" soll sich nach H. Goldschmidt (Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 736 [1903]) zuerst bei Libavius finden.

[4]) Die ganzen Darlegungen von Berzelius findet man wörtlich zitiert bei W. Ostwald, Aeltere Geschichte der Lehre von den Berührungswirkungen (Dekanatsprogramm, Leipzig 1899).

[5]) Pogg. Ann. **176**, 1 [1857].

[6]) J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 3. Aufl. (1835—1841), **VI**, 22.

[7]) Journ. prakt. Chem. **89**, 344 [1863].

[8]) Journ. prakt. Chem. **86**, 215 [1862].

[9]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig 1893), **II**, **1**, 515.

[10]) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie. 3. Aufl. (Leipzig 1899), 515.

Dagegen ist zu bemerken, daß die Affinitätsverhältnisse der katalytisch beeinflußbaren Reaktionen bereits J. Liebig[1]) richtig erkannt hat, indem dieser 1839 betont, daß nur unbeständige Verbindungen der Zersetzung durch Berührung unterliegen. Das Hydroperoxyd, die Hydropersulfide, die Nitroschwefelsäure und mehrere andere Stoffe sind Körper, „in welchen die Verwandtschaft der Bestandteile unendlich klein ist". Sie zerlegen sich unabwendbar von selbst „und die nach und nach vorgehende Zersetzung wird zu einer augenblicklichen, durch Berührung mit feinzerteilter Kohle, Platin und zahllosen anderen festen Körpern, ohne daß diese hierbei eine Veränderung erleiden". Die Auffassung der Katalysatoren als Reaktionsbeschleuniger darf daher wohl mit Recht auf J. Liebig zurückgeführt werden[2]).

Im Gegensatz zur positiven Katalyse oder Reaktionsbeschleunigung steht die „negative Katalyse" oder „Reaktionsverzögerung"[3]), welche man heute in der Regel auf die Unwirksammachung eines positiven Katalysators oder eine „Vergiftung" zurückführt. Schon Schönbein[4]) hat 1867 auf die Fähigkeit der Blausäure und anderer „organischer Gebilde" hingewiesen, die Tätigkeit der Blutkörperchen und der Fermente aufzuheben oder zu lähmen. Die quantitative Untersuchung der verzögernden Katalyse und der Giftwirkung ist in jüngster Zeit von den Schülern Ostwalds[5]) in Angriff genommen worden.

Ungefähr gleichen Datums wie die ersten Beobachtungen über Katalyse sind diejenigen über die mitgeteilte oder übertragene Reaktionsfähigkeit. E. Lenssen und J. Löwenthal[6]) erinnern an einen schon von Laplace und Berthollet aufgestellten Grundsatz, nämlich, „daß ein durch irgend eine Kraft in Bewegung ge-

[1]) Liebigs Ann. **30**, 261 [1839].

[2]) Auch H. v. Helmholtz, Erhaltung der Kraft, Berlin 1847, S. 25, spricht sich dafür aus, daß die katalytisch wirkenden Körper „nur den Anstoß zur Tätigkeit der chemischen Verwandtschaft geben". Derselben Ansicht sind J. R. Mayer, Mechanik der Wärme, Stuttgart 1867, S. 90, und G. Hüfner, Journ. prakt. Chem. **118**, 148 und 385 [1874].

[3]) W. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie. 3. Aufl. (Leipzig 1899), 515.

[4]) C. F. Schönbein, Zeitschr. f. Biol. **3**, 140 und 325 [1867]; vergl. auch G. Kahlbaum, E. Schaer und E. Thon, Christian Friedrich Schönbein 1799 bis 1868, Zweiter Teil, in G. Kahlbaum, Monographien aus der Geschichte der Chemie Bd. 6 (Leipzig 1901).

[5]) Vergl. u. a.: G. Bredig und R. Müller v. Berneck, Zeitschr. phys. Chem. **31**, 258 [1899]. — S. L. Bigelow, Zeitschr. phys. Chem. **26**, 493 [1898]. — A. Titoff, Zeitschr. phys. Chem. **45**, 641 [1903].

[6]) Journ. prakt. Chem. **86**, 215 [1862].

setztes Atom seine eigene Bewegung einem anderen Atom mitteilen kann, welches sich in Berührung damit befindet". Dieser in ein etwas hypothesenhaftes Gewand gekleidete Satz ist heuristischen Inhalts. Er sagt aus, daß ein reaktionsfähiger (rasch reagierender) Körper seine Reaktionsfähigkeit einem anderen Körper mitteilen kann, mit dem er sich in Berührung befindet.

Experimentelle Beweise für die Uebertragung der Reaktionsfähigkeit brachte 1839 J. Liebig [1]) gelegentlich einer wissenschaftlichen Polemik mit J. Berzelius. Synthese und Analyse können nach Liebig bewirkt werden: a) durch Wärme; b) durch Berührung mit einem indifferenten Körper; c) durch den Einfluß eines in Metamorphose begriffenen Körpers. Obwohl Liebig nach Punkt b den Einfluß indifferenter Körper, also die Katalyse im Sinne Berzelius', zugibt, führt er die von letzterem angeführten katalytischen Reaktionen und auch die Fermentwirkungen auf den Einfluß eines in einer Metamorphose begriffenen Körpers zurück. Er lenkt die Aufmerksamkeit der Naturforscher auf „die Fähigkeit, welche ein in Zersetzung oder Verbindung, d. h. in einer chemischen Aktion befindlicher Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden Körper dieselbe Tätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt".

Platin besitzt nicht die Fähigkeit, sich in Salpetersäure zu lösen. „Mit Silber legiertes Platin löst sich mit Leichtigkeit in Salpetersäure." „Die Fähigkeit, welche das Silber besitzt, überträgt sich auf das Platin, dem sie für sich abgeht."

Kupfer löst sich nicht, Nickel nur schwierig und unter Anwendung von Wärme, Zink mit Leichtigkeit in verdünnter Schwefelsäure. „Neusilber, die bekannte Legierung dieser drei Metalle, löst sich mit Leichtigkeit unter Wasserstoffgasabgabe in verdünnter Schwefelsäure."

Braunstein, Silberoxyd und Bleisuperoxyd zerlegen Wasserstoffsuperoxyd unter vollständiger oder teilweiser Abgabe ihres Sauerstoffes.

„Stickstoff kann im Sauerstoffgas nicht zum Verbrennen gebracht werden, mit Wasserstoffgas gemengt und in der Luft oder im Sauer-

[1]) Liebigs Ann. **30**, 250 u. 363 [1839]; Pogg. Ann. **48**, 106 [1839]; Journ. prakt. Chemie **18**, 129 [1839]. Die Arbeiten sind gleichlautend.

stoffgas angezündet, verbrennt der Wasserstoff zu Wasser, der Stickstoff zu Salpetersäure."

Auch die Fermente faßt Liebig als in chemischer Reaktion, in Fäulnis und Verwesung begriffene Körper auf.

Liebig sieht in diesen Erscheinungen der Uebertragung der Reaktionsfähigkeit sowie in der Möglichkeit, den Zustand der Unterkühlung und Uebersättigung durch Erschütterung oder Reiben der Gefäßwände aufheben zu können, eine Folge des Trägheitsprinzips, das auch die chemischen Prozesse beherrschen müsse.

J. Berzelius[1]) und später W. Ostwald[2]), welche die Anschauungen Liebigs zurückweisen, tun letzterem offenbar unrecht. Auch für Liebig handelt es sich nur um einen klassifikatorischen Akt[3]), und eine Erklärung für die besprochenen Erscheinungen wollte er ebensowenig geben wie Berzelius, wenn letzterer von Katalyse sprach. Die Uebertragung der chemischen Tätigkeit eines Körpers auf einen anderen ist ebenso wie die Katalyse eine Erfahrungstatsache. Eine Differenz zwischen Berzelius und Liebig besteht einzig und allein darin, daß letzterer zahlreiche Reaktionen, welche Berzelius in die Klasse der katalytischen verweist, in die Klasse der übertragenen Reaktionen aufgenommen wissen will.

Ein sehr geistreicher Kommentar zu dem Streit zwischen Berzelius und Liebig findet sich bei C. F. Schönbein[4]). Letzterer meint: „Es ist keinem Zweifel unterworfen, daß es eine große Anzahl von Tatsachen gibt, die zu Gunsten der Annahme des deutschen Chemikers sprechen, d. h. zeigen, daß die chemische Tätigkeit einer Substanz sehr häufig diejenige einer anderen nach sich zieht." Ueber die „nächste Ursache" der Katalyse und der mitgeteilten Reaktionsfähigkeit hat Schönbein seine eigenen originellen Meinungen. Dieser scharfe Beobachter hält auch später diese beiden Erscheinungen streng auseinander, indem er z. B. in der Wirkung des Platins auf Hydroperoxyd eine Katalyse, in der Wirkung der Ferrosalze in den Systemen Jodwasserstoff-Chromsäure und Jodwasserstoff-Chlorsäure „Fälle von Uebertragung der chemischen Tätigkeit eines Körpers auf einen anderen erblickt"[5]).

---

[1]) J. Berzelius und F. Wöhler, Jahresber. der physischen Wissensch. **20**, 452 [1841].

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 999 [1901].

[3]) Vergl. insbesondere J. Liebig, Ann. Pharm. **30**, 363 u. 364 [1839].

[4]) Pogg. Ann. **176**, 34 ff. [1857].

[5]) C. F. Schönbein, Journ. prakt. Chem. **75**, 109 [1858].

Die ersten Nomenklaturvorschläge für die Erscheinung der Uebertragung der Reaktionsfähigkeit verdanken wir F. Keßler [1]), welcher, unabhängig von J. Liebig, im Jahre 1863 zur Ueberzeugung gelangte, daß in der mitgeteilten Reaktionsfähigkeit ein allgemeines Prinzip vorliege, das er, offenbar in Anlehnung an bekannte galvanische Erscheinungen, „chemische Induktion" nannte. Im folgenden sind die Darlegungen Keßlers wiedergegeben.

„Seien R_α und R_β zwei Reduktionsmittel (oxydierbare Stoffe), O_α und O_β zwei Oxydationsmittel (reduzierbare Stoffe) von solcher Beschaffenheit, daß unter gewissen gleichartigen Bedingungen R_α mit O_α sich leicht, R_β mit O_β sich schwieriger oder gar nicht zerlegen. Bringen wir dann unter jenen Bedingungen die vier genannten Stoffe zusammen, und finden, daß nun die Zersetzung zwischen R_β und O_β erleichtert wird, so werden wir diese ansehen können als induziert durch die zwischen R_α und O_α stattfindende Zerlegung."

„Meistenteils, namentlich so weit die mir bis jetzt über solche Vorgänge bekannt gewordenen Beobachtungen reichen, spezialisiert sich der bezeichnete allgemeine Fall der induzierten Sauerstoffübertragung dahin, daß entweder O_α mit O_β oder R_α mit R_β identisch ist. Zur leichteren Entscheidung will ich den ersten Fall mit ‚induzierte Oxydation', den zweiten mit ‚induzierte Reduktion' benennen."

Keßler stellt hierauf die bisher bekannt gewordenen induzierten Oxydationen und Reduktionen, die namentlich von C. F. Schönbein, E. Lenssen, J. Löwenthal und von Keßler [2]) selbst beobachtet wurden, in einer Tabelle zusammen.

Den von Keßler erkannten induzierten Oxydationen und Reduktionen wären die von Liebig erwähnten „induzierten Auflösungen", dann die „induzierten Fällungen", die „induzierten chemischen Additionen und Substitutionen" u. s. w. anzureihen, denn jeder chemische Vorgang kann die Induktion eines analogen Vorganges zur Folge haben.

Auch Keßler wollte für die induzierten Reaktionen keine Erklärungen geben, sondern nur beobachtete und zusammengehörige Erscheinungen mit einem gemeinsamen Namen belegen, und es ist gewiß bemerkenswert und ein Beispiel für die in der Geschichte der Naturwissenschaft immer wiederkehrenden Analogiefälle, daß, ganz ähnlich wie

---

[1]) Pogg. Ann. **195**, 218 [1863].

[2]) Pogg. Ann. **171**, 204 [1855]; **172**, 332 [1855]; **189**, 134 [1861]; **194**, 17 [1863]; **195**, 218 [1863]. Ref. Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 383 [1863].

Liebig von Berzelius und Ostwald, Keßler von J. Wagner[1]) mißverstanden wurde.

Der schließliche Ausbau der Nomenklatur der induzierten Reaktionen erfolgte durch R. Luther und N. Schilow. Verläuft die Reaktion zwischen A und C nicht oder nur sehr langsam, so kann der Verlauf dieser Reaktion dadurch erzwungen werden, daß man auf A gleichzeitig einen Stoff B einwirken läßt, der mit A freiwillig und rasch reagiert. Die Induktion kann dann durch folgendes Schema veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{ll} A + B = + & A + B \\ A + C = 0 & A + C \end{array} \Big\} = +$$

A nennt man nach R. Luther[2]) den „Aktor", B nach Keßler den „Induktor" und C nach C. Engler[3]) den „Akzeptor". Die freiwillige, primäre oder induzierende Reaktion A + B „induziert" also die erzwungene, sekundäre oder induzierte Reaktion A + C[4]).

Je nachdem der Aktor ein Oxydationsmittel, ein Reduktionsmittel, ein Fällungsmittel, ein Lösungsmittel etc. ist, liegt eine induzierte Oxydation, Reduktion, Fällung, Lösung etc. vor.

Nach dem von Liebig und Keßler erkannten allgemeinen Prinzip ist die sogenannte „Sauerstoffaktivierung" ein Spezialfall der induzierten Reaktionen. Es sind häufig zwei verschiedene Erscheinungen, die als Sauerstoffaktivierung bezeichnet werden, und die hier an zwei Beispielen demonstriert werden sollen.

F. Mohr[5]) hat gefunden, daß eine Lösung von arseniger Säure in Natriumbikarbonat durch Luftsauerstoff nicht oxydiert wird. Unter gleichen Verhältnissen erfahren Sulfite eine Oxydation. In dem Gemisch beider Lösungen wird aber neben dem Sulfit auch das Arsenit

---

[1]) J. Wagner, Maßanalytische Studien. Habilitationsschrift, Leipzig 1898. Zeitschr. phys. Chem. **28**, 35 [1899].

[2]) Vergl. N. Schilow, Zeitschr. phys. Chem. **42**, 643 [1903].

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **33**, 1097 [1900].

[4]) Luther und Schilow bezeichnen die „induzierten Reaktionen" nach W. Ostwald auch als „gekoppelte Reaktionen". Abgesehen davon, daß W. Ostwald diesen Ausdruck in etwas anderem Sinne gebraucht hat, gebührt der ersteren Bezeichnung die Priorität. Wir wollen daher im folgenden die Keßlersche Nomenklatur beibehalten. Ein Abweichen von dieser Nomenklatur ist nicht notwendig und daher schädlich.

[5]) F. Mohr, Lehrbuch chem.-anal. Titriermethode. Braunschweig 1855, S. 271; vergl. auch W. P. Jorissen, Zeitschr. phys. Chem. **23**, 666 [1897] und F. Haber und F. Bran, Zeitschr. phys. Chem. **35**, 81 [1900].

oxydiert. Sauerstoff erscheint hier als Aktor. Der Induktor Sulfit führt nach M. Traube[1]) auch den Namen „Autoxydator".

J. Löwenthal[2]) hat beobachtet, daß eine Lösung von Zinnchlorür, welche für sich allein nur allmählich vom Luftsauerstoff oxydiert wird, letzteren energisch aufnimmt, wenn auf das Stannosalz gleichzeitig auch Chromsäure zur Einwirkung gelangt. Es liegt hier eine induzierte Reduktion vor, in welcher der Sauerstoff die Rolle des Akzeptors spielt.

Ebenso wie der positiven Katalyse die negative Katalyse, steht der „mitgeteilten Aktivität" die „mitgeteilte Inaktivität" gegenüber. Letztere wird durch das Schema versinnbildlicht:

$$\begin{array}{ll} A + B = 0 & A + B \\ A + C = + & A + C \end{array} \Big\rangle = 0$$

B ist wieder der Induktor, C der Akzeptor. Fälle der mitgeteilten Inaktivität oder „negativen Induktion", welche von der Reaktionsverzögerung mitunter nicht zu unterscheiden sein wird, wurden von E. Lenssen und J. Löwenthal[3]) beobachtet. Hierher gehört auch die Nichtfällbarkeit des Kalziums als Oxalat in Gegenwart eines großen Ueberschusses an Magnesiumsalz[4]) und das Verhalten des Ferrisalzes gegenüber Natriumazetat bei Anwesenheit von Chromisalzen[5]).

Die beiden bisher besprochenen Induktionserscheinungen, die induzierte Aktivität und Inaktivität, sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ein Körper (der Akzeptor) in seinem Verhalten einem anderen Körper (dem Induktor) anschmiegt. Es ist aber auch die Möglichkeit der „gegenseitigen Induktion" gegeben, in welcher der Unterschied zwischen Induktor und Akzeptor verschwindet. Die beiden denkbaren Fälle werden durch folgende Schemata wiedergegeben:

$$\begin{array}{ll} A + B = 0 & A + B \\ A + C = 0 & A + C \end{array} \Big\rangle = +$$

$$\begin{array}{ll} A + B = + & A + B \\ A + C = + & A + C \end{array} \Big\rangle = 0$$

Der erste Fall liegt in dem bereits von J. Liebig angeführten Beispiel des Verhaltens von Braunstein oder Bleisuperoxyd gegen-

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **15**, 659 [1882].
[2]) Journ. prakt. Chem. **76**, 484 [1859].
[3]) Journ. prakt. Chem. **86**, 193, insbesondere 215 [1862].
[4]) T. Scheerer, Journ. prakt. Chem. **76**, 424 [1859].
[5]) Vergl. L. L. de Koninck und C. Meineke, Lehrbuch der Mineralanalyse. Berlin 1899, Bd. 1, S. 412 u. 442.

über Hydroperoxyd in saurer Lösung vor. C. F. Schönbein[1]) bezeichnet diese Erscheinung, welche B. C. Brodie[2]) zuerst beobachtet hat, als „gegenseitige Katalyse".

Für den zweiten Fall ist es schwer, ein Beispiel anzuführen. Er müßte im Sinne Schönbeins als „gegenseitige negative Katalyse" bezeichnet werden.

Alle bisher namhaft gemachten Induktionserscheinungen haben den Umstand gemeinsam, daß ein Bestandteil, der Aktor, beiden Reaktionen angehört. F. Keßler[3]) hat bereits gezeigt, daß dieser Umstand nicht immer zutreffend zu sein braucht, indem z. B. die Reaktion „arsenige Säure + Chromsäure" die Reaktion „Weinsäure + Ferrisalz" induziert. Gleichzeitig hat Keßler gefunden, daß sich diese induzierten Reaktionen, welche man „Induktionen höherer Ordnung" nennen könnte, in eine Reihe zusammenhängender, induzierter Reaktionspaare gewöhnlicher Art zerlegen lassen, indem die Reaktion „Arsenige Säure + Chromsäure" die Reaktion „Weinsäure + Chromsäure" und letztere ihrerseits die Reaktion „Weinsäure + Ferrisalz" induziert. Es läßt sich also die Induktionserscheinung

$$\begin{matrix} A + B = + \\ C + D = 0 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} A + B \\ C + D \end{matrix}\right\} = +$$

auflösen in

$$\begin{matrix} A + B = + \\ A + C = 0 \\ D + C = 0 \end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix} A + B \\ A + C \\ D + C \end{matrix}\right\} = + \quad \left.\begin{matrix} \\ \\ \end{matrix}\right\} = +$$

Die Induktion der Reaktion C + D erfolgt von seiten einer Reaktion, welche selbst wieder durch die Reaktion A + B induziert worden ist. Da sich diese Zerlegung immer vornehmen läßt, besitzen die induzierten Reaktionen höherer Ordnung kein besonderes theoretisches Interesse.

Die induzierten Reaktionen sind ebenso wie die katalytischen Erscheinungen von großer Bedeutung für die reine und angewandte Chemie, obwohl die ersteren bisher kaum zur Lösung von Problemen herangezogen wurden. Es sei denn daran erinnert, daß das Gallium als Sulfid durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt werden kann, daß aber die Darstellung des Galliumsulfides bei Gegenwart anderer sulfidbildender Elemente wahrscheinlich möglich ist[4]). B. Brauner

[1]) Pogg. Ann. **181**, 265 [1858].
[2]) Vergl. Pogg. Ann. **196**, 294 [1863].
[3]) Pogg. Ann. **195**, 218 [1863].
[4]) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **94**, 1227 [1882].

und B. Kuzma[1]) haben vor kurzem gezeigt, daß die Kupfersäure, deren Darstellung für sich allein nur schwer gelingt, auf dem Wege einer induzierten Reaktion leicht zu erhalten ist. Ein induzierter Vorgang liegt schließlich auch vor, wenn unter dem Einfluß des Atomzerfalls radioaktiver Stoffe der Abbau inaktiver Elemente erfolgt[2]). Wahrscheinlich werden zur Beurteilung physiologischer Probleme in Zukunft die induzierten Reaktionen ebenso herangezogen werden müssen wie die Katalyse und die Fermentwirkungen.

Eine ganz hervorragende Rolle spielen die induzierten Reaktionen jedoch in der analytischen Chemie; denn die Methoden der Analyse erscheinen auf dem Fundamente des Koexistenzprinzips aufgebaut und Abweichungen von letzterem müssen die Exaktheit der analytischen Methoden stark beeinträchtigen. Nehmen wir an, daß R ein Reagens sei, welches mit A, nicht aber mit B reagiert, so erscheint dieses Verhalten als Basis zur Bestimmung von A neben B oder zur Trennung von A und B geeignet, vorausgesetzt, daß das Koexistenzprinzip, das folgendermaßen zu formulieren wäre

$$\begin{array}{ll} A + R = + & \qquad A + R \\ B + R = 0 & \qquad B + R \end{array} \Big\} \begin{array}{l} = + \\ = 0 \end{array}$$

Gültigkeit besitzt. Nun stellt aber das Koexistenzprinzip einen Grenzfall dar. Obiges Schema ist daher prinzipiell unrichtig, und eine Induktion der zweiten Reaktion wird in allen Fällen, wenn auch nicht zu gleichen Beträgen, stattfinden müssen. In der Tat wurden fast alle Methoden zunächst unter der Annahme der Gültigkeit des Koexistenzprinzips aufgestellt und erst nachträglich hat sich die Unhaltbarkeit dieser Voraussetzung gezeigt. Ein klassisches Beispiel liefert das von F. Margueritte[3]) geschaffene Verfahren der Titration der Ferrosalze mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung. Fünfzehn Jahre wurde nach dieser Methode in allen Laboratorien gearbeitet, bis 1862 J. Löwenthal und E. Lenssen[4]) zeigten, daß sie falsche Resultate liefert, indem die Salzsäure, welche für sich allein unter den Versuchsbedingungen das Permaganat nicht reduziert, mit letzterem unter Entwicklung von Chlor reagiert, wenn nebenher die Reaktion zwischen Ferrosalz und Permanganat verläuft.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **40**, 3362 [1907].

[2]) A. T. Cameron und W. Ramsay, Journ. Chem. Soc. **91**, 1593 [1907].

[3]) Compt. rend. **22**, 587 [1846] und Annal. chim. phys. (3), **18**, 244 [1846].

[4]) Zeitschr. anal. Chem. **1**, 329 [1862]; vergl. auch R. Fresenius, Zeitschr. anal. Chem. **1**, 361 [1862] und F. Keßler, Pogg. Anal. **194**, 41 [1863].

Sehr zutreffend bemerkt L. L. de Koninck[1]): „Hüten muß man sich jedoch vor Verfahren, welche man sich durch Deduktion ersonnen hat; denn Reaktionen, welche in ihrer Anwendung auf reine, von anderen geschiedene Stoffe genau sind, sind das häufig nicht mehr, wenn Stoffgemische vorliegen."

Weil mit der Zeit nicht nur unsere Meßgeräte genauer und empfindlicher konstruiert werden, sondern auch unser Beobachtungsvermögen verfeinert und geschulter wird, so hat sich die Zahl der Methoden, welche als abweichend vom Koexistenzprinzip hinzustellen sind, stets vermehrt, und es ist nicht ausgeschlossen, daß alle unsere „exakten" analytischen Methoden einmal als „empirische" Methoden erkannt werden.

Am regelmäßigsten werden die Induktionserscheinungen bei den analytischen Fällungsmethoden beobachtet. Die „induzierte Fällung" kann nicht immer auf Okklusion, Adsorption und Inklusion zurückgeführt werden[2]), denn es werden auch Substanzen „mitgerissen", welche in den Lösungen noch nicht vorliegen, sondern erst während und zufolge des Fällungsvorganges entstehen. So sei z. B. auf die Mitfällung des Zinks als Sulfid in stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Kupfersalzen verwiesen[3]). Es gibt im wesentlichen drei Verfahren, die angewandt werden, um den durch die induzierte Fällung bedingten Analysenfehler zu verringern. Sie fußen auf folgenden drei Prinzipien:

1. Verringerung des Akzeptors. Auf diesem Prinzip beruht die „wiederholte Fällung". Sie besteht darin, daß der zunächst gefällte Niederschlag gelöst und die Fällung mehrmals vorgenommen wird. Dieses Verfahren wird am häufigsten angewandt und führt stets zu einem befriedigenden Resultate.

2. Verringerung des Aktors. Die hierher gehörigen Verfahren führen selten zum Ziele, können aber vorteilhaft mit dem Verfahren der wiederholten Fällung kombiniert werden[4]).

3. Verringerung des Induktors. Man fällt zunächst den Hauptteil der zu bestimmenden Substanz nach einer Reaktion, welche zwar nicht quantitativ, aber möglichst frei von Induktionsvorgängen

---

[1]) L. L. de Koninck und C. Meincke, Mineralanalyse. Berlin 1899, Bd. 1, S. XVI; vergl. auch C. Winkler, Zeitschr. anal. Chem. **13**, 369 [1874].

[2]) Vergl. T. W. Richards, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **40**, 2767 [1907].

[3]) Vergl. R. Grundmann, Journ. prakt. Chem. **73**, 241 [1858].

[4]) Vergl. A. Skrabal und P. Artmann, Zeitschr. anal. Chem. **45**, 584 [1906].

verläuft. Unter geänderten Verhältnissen wird dann der Rest der Substanz zur Fällung gebracht [1]).

Die induzierten Reaktionen sind für den Analytiker ein Uebel, mit dem er sich abfinden muß. Weit seltener kommt es vor, daß er sie mit Absicht herbeiführt, um sie seinen Zwecken dienstbar zu machen. So gründet A. von der Ropp [2]) auf die induzierte Löslichkeit des Platins in Form von Platinsilberlegierungen eine Methode zur Trennung des Platins von Gold und den übrigen Platinmetallen. A. Czerwek [3]) benutzt die Löslichkeit der Zinnantimonlegierungen in Salpetersäure und Weinsäure — Zinn für sich allein ist hierin nicht löslich —, um aus diesen Lösungen quantitativ das Zinn als Phosphat zur Trennung von Antimon zu fällen.

Es wurde bereits hervorgehoben, daß die „chemische Induktion" und die „Katalyse" nah verwandte Erscheinungen sind, und daß es mitunter fraglich sein kann, welche der beiden Erscheinungen vorliegt. Die Tatsache, daß Platinmoor das Gemisch von HJ + H_2CrO_4 und Stärke ebensogut bläut, als dies Ferrosalze tun, ließ es bereits C. F. Schönbein [4]) zweifelhaft erscheinen, in dem Oxydationsakt des Ferrosalzes die nächste Ursache der Wirkung des letzteren zu sehen. Denn wenn das Platin, ohne dabei selbst auch nur spurenweise oxydiert zu werden, die Chromsäure bestimmen kann, rasch oxydierend auf Jodkalium einzuwirken, so muß es wenigstens als möglich erscheinen, daß auch das Eisenoxydulsalz nach Art des Platins wirken, d. h. unabhängig von seiner eigenen Oxydation die Chromsäure zur Tätigkeit anregen kann.

Tatsächlich lassen sich beide von Schönbein betonten Möglichkeiten realisieren, indem das Ferrosalz, wie W. Manchot zeigen konnte, in dem System HJ + H_2CrO_4 sowohl als Induktor, als auch als Katalysator fungieren kann.

Bringt man in eine Lösung von HJ, welche derart verdünnt ist, daß die Reaktion zwischen HJ und Ferrisalz nur sehr träge erfolgt, Chromsäure und hernach Ferrosalz, so tritt lebhafte Jodausscheidung ein, welche abbricht, sobald alles Ferrosalz oxydiert ist. Ferrosalz wirkt also in dem System, in welchem Ferrisalz ohne Wirkung ist,

---

[1]) Hierhergehörige Vorschläge siehe u. a. bei L. L. de Koninck, C. Meincke und A. Westphal, Mineralanalyse. Berlin 1904, Bd. 2, S. 115.

[2]) Alexander von der Ropp, Inaug.-Dissertation. Berlin 1900. Ref. Zeitschr. anal. Chem. **40**, 482 [1901].

[3]) Zeitschr. anal. Chem. **45**, 505 [1906].

[4]) Journ. prakt. Chem. **75**, 109 [1858].

als Induktor, und die lebhafte Reaktion erreicht mit dem Verbrauch desselben ihr Ende [1]).

Anderseits wird man Mischungen von HJ und H_2CrO_4 herstellen können, in denen die Wirkung von Ferrosalz und Ferrisalz die gleiche ist. Dies ist dort der Fall, wo das Ferrisalz durch HJ rasch zu Ferrosalz reduziert wird, welch letzteres dann wieder die Reaktion HJ + H_2CrO_4 unter Selbstoxydation anregt. In diesen Lösungen übernimmt das Eisensalz die Rolle eines Katalysators.

Aehnlich liegen die Verhältnisse, welche von J. Brode [2]) und T. S. Price [3]) verkannt wurden, bei der Einwirkung von Ferrosalzen auf die Reaktionsgemische HJ + H_2O_2 und HJ + $H_2S_2O_8$, worauf W. Manchot und O. Wilhelms [4]) ebenfalls hingewiesen haben.

E. Mitscherlich und J. Berzelius einerseits und J. Liebig und F. Keßler anderseits haben sich damit begnügt, die Erscheinung der Katalyse bezw. der Induktion als häufig zu beobachtende Tatsache hinzustellen, ohne den Versuch einer „Erklärung" anzuschließen. Bei den verwandtschaftlichen Beziehungen und den mannigfachen Uebergängen, welche zwischen Katalyse und Induktion existieren, ist es statthaft, die von den einzelnen Forschern für die Katalyse angestellten Erklärungsversuche auch auf die Induktionen zu übertragen.

C. L. Berthollet [5]) verglich 1803 als erster chemische Vorgänge mit dem Temperaturausgleich zwischen zwei verschieden warmen Körpern, indem er hervorhob, daß durch den Verlauf der Reaktion selbst eine Ursache gegeben ist, welche denselben verlangsamt, und dehnte die Analogie so weit aus, daß er von einer „chemischen Leitfähigkeit" sprach.

In neuerer Zeit hat W. Nernst [6]) den Gedankengang Berthollets wieder aufgenommen, indem er die Annahme macht, daß für chemische Umsätze eine dem Ohmschen Gesetze analoge Gleichung

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Chemische Kraft}}{\text{Chemischer Widerstand}}$$

gelten müsse.

[1]) W. Manchot und O. Wilhelms, Liebigs Ann. **325**, 106 [1902].

[2]) Zeitschr. phys. Chem. **37**, 271 [1900].

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **27**, 490 [1898].

[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **34**, 2488 [1901] und Liebigs Ann. **325**, 109 u. 119 [1902].

[5]) Essai de statique chimique [1803]. Vergl. auch H. Kopp, Geschichte der Chemie. Braunschweig 1843, Bd. 1, S. 335 und W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl., Leipzig 1902, **II**, 2, S. 200.

[6]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl., Stuttgart 1903, S. 656.

Unabhängig von Berthollet stellten R. Bunsen und H. Roscoe[1]) 1857 ähnliche Betrachtungen an, aus denen hervorgeht, daß sie geneigt sind, in dem Katalysator einen Körper zu sehen, welcher nicht die Reaktion bewirkt, sondern diese auslöst oder beschleunigt. Sie meinten, daß die Teilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer chemischen Kräfte folgen, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden.

„Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung erfolgen soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung, oder der Fortpflanzung der Elektrizität in Leitern, oder bei der Verteilung des Magnetismus im Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlages durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperaturerhöhung, oder durch katalytische Einflüsse, oder durch Insolation eine chemische Reaktion hervorrufen."

„Den Akt, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer größeren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir chemische Katalyse[2]) nennen und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektrizität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche bei der Beseitigung dieses Widerstandes sich tätig zeigten" [3]).

Der von Bunsen und Roscoe ausgesprochenen Anschauung, wonach der Katalysator durch Verkleinerung des Reaktionswiderstandes wirkt[4]), schließt sich sowohl W. Nernst[5]), als auch W. Ostwald[6])

---

[1]) Pogg. Ann. **176**, 481 [1857].

[2]) Im Originaltext ist die Bezeichnung „chemische Induktion" zu finden, doch ergibt sich aus dem vorhergehenden, oben zitierten Satze und aus dem Sinn der ganzen Abhandlung, daß Bunsen und Roscoe damit in erster Linie die Erscheinung gemeint haben, die 22 Jahre vorher J. Berzelius „Katalyse" benannt hat. Im folgenden soll die Bezeichnung „Induktion" ausschließlich für die von Liebig und Keßler beobachtete mitgeteilte Reaktionsfähigkeit reserviert bleiben, obgleich Keßler diese Bezeichnung von Bunsen und Roscoe entlehnt hat.

[3]) Eine ähnliche Einteilung der katalytischen Phänomene wurde viel später von H. Euler (Zeitschr. phys. Chem. **36**, 644 [1901]) getroffen.

[4]) Nach K. Arndt, Technische Anwendung der phys. Chemie, Berlin 1907, S. 123, soll diese Anschauung von Berthelot stammen.

[5]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. (Stuttgart 1903), S. 558.

[6]) W. Ostwald, Grundlage der anorganischen Chemie. Leipzig 1900, S. 110.

an, wenn letzterer die Wirkung des Katalysators mit der eines Schmiermittels auf eine Maschine vergleicht.

Mit dieser Deutung der Wirkungsart von Reaktionsbeschleunigern ist die Annahme verwandt, daß der Katalysator dem Reaktionsverlaufe eine andere Zeiteinheit erteile [1]) oder die Geschwindigkeitskoeffizienten der Reaktion verändere [2]). Man könnte diese Art der Katalysen, für deren Existenz ein sicherer experimenteller Beweis bisher kaum erbracht wurde, nach J. Brode [3]) als „reine Katalysen" bezeichnen.

Fruchtbarer als die soeben besprochenen Erklärungsversuche war der Gedanke der Zwischenreaktionen, welcher nach W. Ostwald [4]) auf Clément und Désormes [5]) zurückreicht, indem diese 1806 die Wirkung der Stickstoffoxyde im Bleikammerprozeß durch Zwischenreaktionen erklärten. Sie sahen in den Dämpfen der salpetrigen Säure „das Instrument der vollständigen Oxydation des Schwefels; ihre Grundlage, das Stickoxyd, entnimmt den Sauerstoff der atmosphärischen Luft, um ihn der schwefligen Säure in einem Zustand darzubieten, der ihr bequem ist".

Zahlreiche, in neuerer Zeit ausgeführte Untersuchungen haben die Annahme sehr wahrscheinlich gemacht, daß die katalytischen Beschleunigungen in homogenen Systemen durch Zwischenreaktionen zu stande kommen. Nach einem Vorschlag von W. Ostwald bezeichnet W. Federlin [6]) diese „Zwischenreaktionskatalyse" als „Uebertragungskatalyse".

Sehr zutreffend hat R. Wegscheider [7]) die Wirkungsweise der Uebertragungskatalysatoren charakterisiert: „Katalytische Beschleunigungen in homogener Lösung lassen sich durch die Annahme erklären, daß bei jeder chemischen Reaktion eine kontinuierliche Folge von Zwischenzuständen durchlaufen wird, und daß der Katalysator, indem er mit den reagierenden Körpern in Wechselwirkung tritt, die Art der Zwischenzustände derart verändert, daß die Reaktion ermöglicht oder beschleunigt wird." Nach sinngemäßer Abänderung gilt dieser Satz auch für die chemischen Induktionen.

---

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig 1902), **II**, 2, S. 262.

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. Aufl. (Leipzig 1902), **II**, 2, S. 248 u. 262.

[3]) Zeitschr. phys. Chemie **37**, 257 [1901].

[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 999 [1901].

[5]) Ann. de chim. **59**, 329 [1806].

[6]) Zeitschr. phys. Chem. **41**, 565 [1902].

[7]) Zeitschr. phys. Chem. **34**, 311 [1900].

Wegscheider spricht eine Anschauung aus, für welche namentlich schon C. F. Schönbein[1]) mit Ueberzeugung eingetreten ist. Es ist dies die Annahme, daß der Weg, den der Verlauf einer Reaktion nimmt, in der Regel ein äußerst komplizierter ist. „Aufgabe der Chemie ist es, über den inneren Werdegang einer scheinbar auch einfachen Reaktion sukzessive mehr und mehr Licht zu verbreiten“ [2]). Bei hohen Temperaturen, bei welchen die Reaktionswiderstände sehr klein werden, kann der direkte, durch die Reaktionsgleichung wiedergegebene Weg auch der rascheste sein, bei niedriger Temperatur ist er dies in den seltensten Fällen. Alle Reaktionen, soweit dieselben eingehender vom reaktionskinetischen oder rein chemischen Standpunkte aus untersucht worden sind, haben überzeugend dargetan, daß sich das sogenannte „Reaktionsschema“, namentlich das der Oxydationsreduktionsprozesse, in seinem letzten ursächlichen Zusammenhange vielleicht einfach, in seiner Gesamtheit aber sehr kompliziert darstellt.

Mit der Feststellung des „Reaktionsmechanismus“ oder des „Reaktionsweges“ ist das Problem der Katalyse und der induzierten Reaktionen häufig gelöst. Umgekehrt bildet das Studium der Katalyse und der Induktion ein wertvolles Hilfsmittel zur Erforschung des Mechanismus einer Reaktion.

Am eingehendsten wurden in Bezug auf den Reaktionsmechanismus die Oxydationsreduktionsprozesse untersucht, und unter letzteren waren es namentlich die Oxydationen mittels freien Sauerstoffes, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker seit langer Zeit in Anspruch nahmen. Die ältesten hierher gehörigen Beobachtungen und Hypothesen verdanken wir vorwiegend C. F. Schönbein[3]): „Mit Bezug auf ihre Fähigkeit, in dem chemischen Zustand des gewöhnlichen Sauerstoffs eine große Veränderung herbeizuführen, gibt es eine ziemlich zahlreiche Klasse von Substanzen, welche in theoretischer Hinsicht von der größten Wichtigkeit sind, und denen wir deshalb auch unsere besondere Aufmerksamkeit schenken müssen. Es sind dies nämlich solche Materien, welche mit dem gewöhnlichen Sauerstoff bereitwilligst sich vergesellschaften, denselben aber hierbei so verändern, daß er aus dieser Verbindung mit Leichtigkeit auf andere oxydierbare Substanzen sich übertragen läßt, d. h. ein Verhalten zeigt, ganz ähnlich dem-

[1]) Vergl. insbesondere C. F. Schönbein, Journ. prakt. Chem. **55**, 9 [1852] und **105**, 228 [1868].

[2]) C. Engler und J. Weißberg, Autoxydation. Braunschweig 1904, S. 2.

[3]) Pogg. Ann. **176**, 19 [1857].

jenigen, das den durch Elektrizität und Phosphor modifizierten Sauerstoff kennzeichnet."

„Bei weitem die merkwürdigste Materie dieser Art ist das Stickoxyd, welches selbst in der Kälte und Dunkelheit mit zwei Aequivalenten gewöhnlichen Sauerstoffs zu der sogenannten Untersalpetersäure zusammentritt, von der wir wissen, daß sie die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes einer großen Anzahl oxydierbarer Substanzen bereitwilligst überläßt, d. h. als ein eminent oxydierendes Agens sich verhält."

Neben dem Auftreten von Ozon und superoxydartigen Körpern hat C. F. Schönbein [1]) bei der Oxydation mittels Luftsauerstoffs auch die Bildung von Hydroperoxyd feststellen können.

Ueber die Erscheinungen der „Autoxydation" und „Sauerstoffaktivierung" und die hierher gehörigen Theorien, welche namentlich von Schönbein, Brodie, Clausius, Loew, Meißner, R. von Helmholtz und Richarz, Hoppe-Seyler, Baumann, van't Hoff und seinen Schülern, M. Traube, Bach, Engler und Haber stammen, existiert eine reichhaltige Literatur, auf die hier verwiesen sei [2]).

Erst W. Manchot und seine Schüler[3]) haben in einer Reihe bedeutungsvoller Arbeiten gezeigt, daß die Einwirkung der verschiedensten Oxydationsmittel auf eine oxydable Substanz von Erscheinungen begleitet ist, welche denen bei der Luftoxydation sehr nahestehen, und daß demnach alle Theorien, welche eine spezielle Erklärung der Autoxydation involvieren, hinfällig sind.

W. Manchot[4]) gelangt zu einer allgemeinen Theorie der Oxydationsprozesse, die in dem Satze enthalten ist: „Bei allen Oxydationsprozessen entsteht ein ‚Primäroxyd', welches im allgemeinen den Charakter eines Peroxyds besitzt."

---

[1]) Journ. prakt. Chem. **79**, 65 u. 285 [1860].

[2]) Vergl. u. a. folgende zusammenfassende Arbeiten: G. Bodländer, Ueber langsame Verbrennung. Bd. III der Sammlung Ahrens (Stuttgart 1899), S. 385. — F. Haber, Zeitschr. f. Elektrochem. **7**, 441 [1900]; Zeitschr. phys. Chem. **34**, 513 [1900] u. **35**, 81 u. 608 [1900]. — C. Engler und J. Weißberg, Studien über Autoxydation. Braunschweig 1904. — E. Baur, Zeitschr. f. angew. Chem. **15**, 53 [1902]. — W. P. Jorissen, Chem. Weekblad **1**, 789, 801 u. 817 [1904].

[3]) W. Manchot, Ueber freiwillige Oxydation. Habilitationsschrift, Göttingen 1899. Ref. Chem. Zentralbl. 1900 **I**, 133; ferner Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1742 [1900]; Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 420 [1901]; ibid. **27**, 431 [1901]; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2479 [1901]; Liebigs Ann. **325**, 93, 105 u. 125 [1902]; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 320, 488, 1352, 3510 u. 3512 [1906] und Verhandl. phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg **39**, 215 [1908].

[4]) Liebigs Ann. **325**, 93 [1902].

Auf die Bildung eines Eisenprimäroxydes bei den Oxydationen der Ferrosalze durch die verschiedenen Oxydationsmittel und den nachfolgenden Zerfall dieses Primäroxydes führt W. Manchot die zahlreichen Induktionserscheinungen zurück, in denen Ferrosalze die Rolle des Induktors übernehmen. Zur Feststellung der Oxydationsstufe des Primäroxydes haben W. Manchot und O. Wilhelms [1]) den Grenzwert bestimmt, dem sich der Betrag der Induktion nähert, falls die Konzentration des Akzeptors gegenüber derjenigen des Induktors allmählich vergrößert wird. Dieses Verfahren der Bestimmung des „maximalen Induktionsfaktors" wurde für alle späteren Untersuchungen vorbildlich.

Mit der Feststellung der vorübergehenden Bildung der Oxydationsstufen FeO_2, Fe_2O_5 und FeO_3 hat Manchot das Rätsel der Induktion der Reaktion Permanganat-Salzsäure durch Permanganat-Ferrosalz der Lösung näher gerückt. Schon C. Zimmermann [2]) hat 1882 die Vermutung ausgesprochen: „Das in einem niederen Oxydationszustand befindliche Metall absorbiert bei der Titration mittels Kaliumpermanganat so energisch Sauerstoff, daß es in ein Hyperoxyd übergeführt wird, welches sofort wieder in Oxyd und Sauerstoff, der auf die Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Chlor einwirkt, zersetzt wird." Diese Vermutung von Zimmermann hat zunächst keinen Anklang gefunden, denn Julius Wagner [3]) wollte 1899 die Chlorentwicklung auf die vorübergehende Bildung und rasche Oxydation einer „Ferrochlorwasserstoffsäure" zurückgeführt wissen. Durch die Untersuchungen von Manchot und diejenigen von J. Brown [4]) wurde die Wagnersche Hypothese definitiv widerlegt.

Aehnlich wie A. Bach [5]) und C. Engler [6]) bei den Autoxydationen, nimmt W. Manchot [7]) bei allen Oxydationsprozessen als erste Phase des Vorganges die primäre Anlagerung des Oxydationsmittels an das Reduktionsmittel an.

R. Luther und N. Schilow [8]) haben in einer lesenswerten Ab-

---

[1]) Liebigs Ann. **325**, 105 [1902].

[2]) Liebigs Ann. **213**, 311 [1882].

[3]) Zeitschr. phys. Chem. **28**, 33 [1899].

[4]) Amer. Journ. Science (4) **19**, 31 [1905] u. (4) **21**, 41 [1906]; Zeitschr. f. anorg. Chem. **44**, 145 [1905] u. **47**, 314 [1905].

[5]) Compt. rend. **124**, 951 [1897]; Chem. Zeitung **21**, 398 u. 436 [1897].

[6]) C. Engler und W. Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **30**, 1669 [1897].

[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **39**, 1355 [1906].

[8]) Zeitschr. phys. Chem. **46**, 777 [1903].

handlung eine Theorie und Systematik der induzierten Oxydations-reduktionsvorgänge zu geben versucht und auf die verschiedenen möglichen Ursachen, welche eine Induktionserscheinung zur Folge haben können, hingewiesen. Je nachdem das Verhalten des einen oder des anderen der an der induzierten Reaktion beteiligten Stoffe zur Ursache der Induktionserscheinung wird, teilen sie die Stoffe in spezifische und unspezifische. Zur Feststellung der spezifischen Natur eines Stoffes empfehlen sie die „systematische Variation der drei Bestandteile (Aktor, Induktor, Akzeptor)". Dieser Weg ist allerdings nicht neu. Aus den zahlreichen Fällen der Autoxydation hat man ja doch auf die spezifische Natur des Sauerstoffs geschlossen, und W. Manchot und seine Schüler haben zufolge des Umstandes, daß die Oxydation der Ferrosalze durch die verschiedensten Oxydationsmittel von Induktionen begleitet wird, die Annahme getroffen, daß das Ferrosalz der spezifische Bestandteil der Reaktion ist. Die Systematik von Luther und Schilow erscheint aber in Anbetracht des Umstandes, daß bisher kaum ein Spezialfall hinreichend aufgeklärt ist, etwas verfrüht.

Zweifellos den verläßlichsten Weg zur Feststellung der Induktionsursache hat W. Lash Miller[1]) vor kurzem eingeschlagen, indem die von ihm getroffene Klassifikation der induzierten Reaktionen auf kinetischen Messungen basiert. Unter anderem hat er gezeigt, daß die systematische Variation der drei Bestandteile zu keinem definitiven Schlusse bezüglich des Reaktionsmechanismus führt. Die Anwendung des Verfahrens von Lash Miller setzt die Kenntnis der kinetischen Gleichungen einer größeren Anzahl chemischer Vorgänge voraus, und es darf hier anerkennend erwähnt werden, daß wir W. Lash Miller und seinen Schülern[2]) die Zeitgesetze zahlreicher anorganisch-chemischer Reaktionen verdanken.

Fassen wir die Ergebnisse aller hierher gehörigen Untersuchungen unter Hinweglassung des hypothetischen Beiwerkes zusammen, so gilt als sichergestellt, daß bei Oxydationsreduktionsprozessen, die ja im wesentlichen in dem Verbrauch der gegebenen und in der Bildung neuer Oxydationsstufen bestehen, nicht die unter den jeweiligen Verhältnissen beständigsten und durch die Reaktionsgleichung angezeigten, sondern gerade die unbeständigsten Oxydationsstufen primär entstehen[3]).

---

[1]) Journ. phys. Chem. **11**, 9 [1907].

[2]) Die Arbeiten sind im Journal of physical Chemistry veröffentlicht.

[3]) A. Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 60 [1904].

Alle unbeständigen Oxydationsstufen sind dadurch gekennzeichnet, daß sie freiwillig in zwei äußere Oxydationsstufen zerfallen. So bilden sich bei den Autoxydationen die Stoffe Hydroperoxyd, Ozon, Superoxyd, welche freiwillig nach

$$\begin{aligned} H_2O_2 &\longrightarrow H_2O + O_2 \\ O_3 &\longrightarrow O_2 \\ \text{Superoxyd} &\longrightarrow \text{Oxyd} + O_2 \end{aligned}$$

reagieren. Da jeder freiwillige Zerfall von einer Abnahme an freier Energie begleitet wird, so muß die Oxydationstension dieser drei Stoffe eine größere sein als die des Sauerstoffes, aus dessen Reaktion sie hervorgegangen sind. Durch Reduktion des Sauerstoffes durch den Autoxydator erhalten wir also Stoffe, welche stärker oxydieren als Sauerstoff selbst.

Man kann ganz allgemein durch Reduktion starke Oxydationsmittel, durch Oxydation starke Reduktionsmittel erzielen. Diesen Umstand hat bereits F. Keßler[1]) erkannt: „Möglicherweise bildet sich auch durch Oxydation von Weinsteinsäure ein Körper, der stärker reduzierend wirkt als Weinsteinsäure selber, wozu es genug Analogien gibt." Ferner hat F. Keßler[2]) gezeigt, daß dieses Verhalten „paradoxe Vorgänge" hervorrufen kann, so z. B. daß Chromsäure reduzierend wirkt. In neuerer Zeit hat R. Luther[3]) eine ganze Reihe derartiger paradoxer Vorgänge demonstriert, und W. Ostwald[4]) hat sie als „verkehrte Welt" bezeichnet.

Die Primäroxyde sind aber häufig nicht nur (energetisch) stärkere, sondern regelmäßig auch (kinetisch) raschere Oxydationsmittel (bezw. Reduktionsmittel) als die Stoffe, aus denen sie im Verlaufe der Reaktionen entstehen. Die große Reaktionsfähigkeit der Primäroxyde ist die Ursache des Verlaufes einer Reaktion über diese unbeständigen Zwischenstoffe. Die erwähnten Autoxydationsprodukte sind wahrscheinlich noch nicht die primär entstehenden Produkte des Oxydationsvorganges. Auch W. Manchot und O. Kraus[5]) haben die Anschauung ausgesprochen, daß die Primäroxyde unbeständiger und rascher reagierend sind, als die auf präparativem Wege darstellbaren Verbindungen der nämlichen Oxydationsstufe. Häufig verhält sich das

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **21**, 382 [1882].
[2]) Pogg. Ann. **195**, 239 [1863].
[3]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 645 [1902].
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **8**, 648 [1902].
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. Berlin **39**, 3514 [1906].

primär entstehende Produkt zu der darstellbaren Verbindung gleicher Oxydationsstufe wie ein unbeständiges Ion zu einer Verbindung, welche in Bezug auf letzteres weitgehend komplex ist, oder wie ein Körper im Entstehungszustande zu seiner faßbaren Form. Neben der Ermittlung des maximalen Induktionsfaktors kann die Darstellung und Untersuchung dieser „komplexen Formen" der Primäroxyde ein wertvolles Hilfsmittel zur Aufdeckung des Mechanismus einer Reaktion werden. Es gilt für die induzierten Reaktionen derselbe Satz, den G. Bredig[1]), einer der besten Kenner der katalytischen Erscheinungen, für die Katalyse ausgesprochen hat: „Es ist jedoch nicht wahrscheinlich, daß wir nur mit kinetischen Messungen die Probleme der Kontaktwirkungen und der Fermentchemie werden lösen können, vielmehr muß die Aufgabe auch vom rein chemischen Standpunkte aus angegriffen werden." Er näherte sich diesem Standpunkte durch die Isolierung von HgO_2, das sich bei der Quecksilberkatalyse des Hydroperoxyds bildet.

Es läßt sich an Beispielen zeigen, daß nicht nur aus einem, sondern aus allen an der induzierten Reaktion beteiligten Stoffen reaktionsfähige Zwischenstufen entstehen, daß alle diese Zwischenstufen Induktionen herbeiführen können, daß also alle an der Reaktion beteiligten Bestandteile spezifischer Natur sind, ein Fall, der in der Systematik von Luther und Schilow gar nicht vorgesehen ist. Eine Induktion wird darum (wenigstens prinzipiell) immer stattfinden müssen, und das Problem der Induktion läuft einzig und allein auf die Frage hinaus: Unter welchen Bedingungen verlauft die mögliche Induktion zu einem meßbaren Betrage? Diese Frage ist identisch mit folgender: Welche von mehreren möglichen Reaktionen findet unter gegebenen Verhältnissen statt?

Obige Frage kann zum Teil heute schon beantwortet werden. Ihre Lösung soll an einem speziellen Beispiel, an der mehrfach erwähnten Permanganat-Ferrosalz-Salzsäurereaktion demonstriert werden. Da diese Reaktion mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft, soll von der meßbaren Reaktion Permanganat-Oxalsäure ausgegangen und durch systematische Variation der reagierenden Stoffe auf erstere Reaktion zurückgekommen werden.

Bringt man Kaliumpermanganat mit überschüssiger Oxalsäure in einer Lösung zusammen, so zeigt sich zunächst keine merkliche Reaktion (Keimungsperiode). Im Verlaufe dieser äußerst langsamen Re-

[1]) G. Bredig und A. v. Antropoff, Zeitschr. f. Elektrochem. **12**, 585 [1906].

aktion bildet sich durch Oxydation von Oxalsäure Kohlensäure und durch Reduktion von Permanganat Manganosalz. Mit wachsender Manganoionenkonzentration setzt alsbald eine stürmische Reaktion ein, während welcher eine geringe Menge Manganisalz gebildet und die Hauptmenge der Oxalsäure oxydiert wird. Diese lebhafte Reaktion kommt, wie bereits F. Keßler[1]) konstatieren konnte, dadurch zu stande, daß die Reaktion Manganosalz-Permanganat, die Reaktion Oxalsäure-Permanganat induziert (Induktionsperiode). Permanganat fungiert als Aktor, Manganosalz als Induktor und Oxalsäure als Akzeptor. Nach Ablauf dieser Periode zerfällt das gebildete Manganisalz mit meßbarer Geschwindigkeit (Endperiode).

Eingehende kinetische Untersuchungen[2]) haben es wahrscheinlich gemacht, daß die induzierte Oxalsäureoxydation durch Zwischenbildung von Manganiion, welches zu einem Teil die Oxalsäure oxydiert, zu einem anderen in Manganioxalat übergeht, ihre Erklärung findet.

$$Mn^{II} + Mn^{VII} \longrightarrow Mn^{\cdots} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)^{3})$$

$$Mn^{\cdots} \longrightarrow Mn^{III} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$Mn^{\cdots} + Ox \longrightarrow Mn^{II} + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

$Mn^{\cdots}$ wäre hiernach das Primäroxyd und das gebildete Manganisalz Mn^{III} seine „komplexe Form". Die Oxydation erfolgt durch das „Manganisalz in statu nascendi", das dem Manganiion gleichgesetzt werden kann, wenn wir mit R. Luther und T. F. Rutter[4]) annehmen, daß der status nascendi resp. der status reagendi kein Zustand, sondern ein ephemerer und labiler chemischer Stoff ist.

Man sollte nun meinen, daß der Effekt der Oxydation der Oxalsäure am größten ist, wenn man dem Reaktionsgemische von Haus aus eine reichliche Menge des Induktors Manganosalz zusetzt. Das Experiment beweist das Gegenteil. Bei hinreichend großer Manganosalzkonzentration verläuft die Reaktion (1) momentan und das zwischengebildete Manganiion reagiert zum Hauptteil nach (2) unter Bildung des wenig beständigen Manganioxalats. Ist hingegen die Konzentration von Mn^{II} nur gering, was offenbar nach vorausgegangener Keimungsperiode der Fall ist, so erfolgt die Reaktion (1) mit geringerer Geschwindigkeit, und die Hauptmenge des Manganiions wird zur Oxydation der Oxalsäure verwendet.

[1]) Pogg. Ann. **119**, 227 [1863].

[2]) A. Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 1 [1904].

[3]) Mit den römischen Ziffern sollen die „Oxydationsstufen" des Mangans angedeutet werden.

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **54**, 27 [1907].

Der Betrag der Induktion wird also durch die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt. Je kleiner die Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion, desto erheblicher ist ihre induzierende Wirkung. Dabei ist vorausgesetzt, daß die induzierte Reaktion im Sinne der Affinität verläuft. Der scharfen Beobachtung Keßlers ist die bestimmende Rolle der Reaktionsgeschwindigkeit nicht entgangen. Gelegentlich der Untersuchung der induzierten Oxydation der Weinsäure durch Uebermangansäure oder Chromsäure, die durch die Induktoren Ferrosalz, Ferrocyankalium, schweflige, arsenige und antimonige Säure und Stannosalz veranlaßt werden kann, bemerkt F. Keßler[1]): „Im allgemeinen scheint die Induktion desto stärker zu sein, je weniger leicht oxydierbar[2]) das Reduktionsmittel[3]) ist." Daß dieser Satz nur beschränkte Gültigkeit besitzt, erhellt aus der nachstehenden Bemerkung Keßlers: „Wohl aber wirken noch andere Ursachen mitbestimmend ein, denn arsenige Säure, bei welcher die Oxydation durch Chromsäure langsamer als bei Eisenoxydul erfolgt, induziert in viel geringerem Grade als dieses."

Die notwendige Einschränkung, welche die Keßlersche Regel zu erfahren hat, ergibt sich aus unserem speziellen Beispiele. Es ist hier wahrscheinlich gemacht worden, daß unter allen Bedingungen die vorübergehende Bildung von Manganiion zur Ursache der Induktionserscheinung wird. Liegen aber verschiedene induzierte Vorgänge vor, so ist neben der Geschwindigkeit auch die Natur des die Induktion veranlassenden ephemeren Zwischenstoffes von Einfluß auf die Größe des Umsatzes nach der induzierten Reaktion. Die Keßlersche Regel nimmt hiernach folgenden Wortlaut an: Wenn induzierte Vorgänge über den nämlichen wirksamen Zwischenkörper verlaufen und dadurch miteinander vergleichbar werden, so bestimmt einzig und allein die Geschwindigkeit den Betrag der Induktion[4]). Ist die induzierte Reaktion ein freiwilliger (aber langsamer) Vorgang[5]), so ist die In-

[1]) Pogg. Ann. **195**, 238 [1863].

[2]) Daß Keßler unter „leichtoxydierbar" große Geschwindigkeit meint, geht aus dem nachfolgenden Satze hervor, in welchem er von einer „langsamen" Oxydation spricht.

[3]) Darunter sind die angeführten Induktoren zu verstehen.

[4]) Mit derselben Einschränkung gilt dieser Satz voraussichtlich auch für die „auswählende Katalyse".

[5]) Es gibt auch Reaktionspaare, wo die induzierte Reaktion der Affinität entgegen verläuft.

duktion umso erheblicher, je geringer die Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion ist[1]).

Ein Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Induktion geht auch aus den Beobachtungen von E. Lenssen und J. Löwenthal hervor, obgleich letztere eine Hypothese aufstellten, welche, wenigstens äußerlich, von der Keßlerschen Anschauung abweicht und eine heftige Polemik zwischen den genannten Forschern nach sich führte[2]).

E. Lenssen und J. Löwenthal[3]) teilen die Oxydationsreduktionsprozesse in „normale" und „anormale" Vorgänge. Ein normaler Vorgang liegt immer vor, wenn ein „azidipathisches Oxydationsmittel" mit einem „azidipathischen Reduktionsmittel" in saurer Lösung oder ein alkalipathisches Oxydans mit einem alkalipathischen Reduzens in alkalischer Lösung zur Reaktion gelangt. Alle übrigen Vorgänge sind anormal. Ein reagierender Stoff ist azidipathisch, wenn sein Reaktionsprodukt Basencharakter besitzt; ist das Reaktionsprodukt eine Säure, so ist das Reagens alkalipathisch.

Lenssen und Löwenthal bezeichnen also einen Vorgang als normal, wenn die von Foucroy und Vauquelin[4]) aufgestellte „affinité disposante" oder „prädisponierende Wahlverwandtschaft" befriedigt wird, welche Affinität dort wirksam ist, wo eine mögliche Reaktion erst zufolge Zusatzes eines Stoffes, der zu einem der Reaktionsprodukte Verwandtschaft hat, stattfinden kann.

Lenssen und Löwenthal[5]) vermuten nun, daß die Anormalität eines Vorganges mit der Erscheinung der Induktion im Zusammenhang steht. Sie fordern darum von einer verläßlichen maßanalytischen Methode, daß sie auf einer „normalen Reaktion" basiert. Die gleiche Forderung hat auch der Altmeister der Titriermethode, F. Mohr, gestellt[6]). F. Keßler konnte dagegen zeigen, daß die Anormalität einer Reaktion durchaus nicht eine Induktionserscheinung zur Folge haben muß.

---

[1]) A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 653 [1905].

[2]) E. Lenssen, Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 169 [1863]. — F. Keßler, Zeitschr. f. analyt. Chem. **2**, 280 [1863].

[3]) Journ. prakt. Chem. **76**, 484 [1859]; **78**, 193 [1859]; **79**, 473 u. 478 [1860]; **81**, 276 [1860]; **82**, 293 [1860]; **86**, 193 [1862].

[4]) Vergl. H. Kopp, Geschichte der Chemie (Braunschweig 1844) **II**, 306 und W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. (Leipzig 1877) **II**, 555.

[5]) Journ. f. prakt. Chem. **86**, 214 [1862].

[6]) A. Classen und F. Mohr, Titriermethode. 7. Aufl. (Braunschweig 1896), 290. — F. Mohr, Titriermethode. (Braunschweig 1855), 259 u. 285.

Es ist aber zu bedenken, daß die Alkali- oder Azidipathie des Reagens auf die Geschwindigkeit eines Vorganges von Einfluß sein muß. In der Tat ist es Löwenthal und Lenssen nicht entgangen, daß sich die Anormalität in dem Nachbleichen und Nachdunkeln bei der Beendigung der titrimetrischen Versuche — es handelte sich um jodo- und oxydimetrische Bestimmungen — bekundet, „denn diese Erscheinung ist stets ein sicheres Zeichen, daß ein Teil des Oxydations- und des Reduktionsagens unzersetzt eine Zeitlang nebeneinander bestehen kann". Das Nebeneinanderbestehen von Oxydations- und Reduktionsmittel durch einige Zeit ist eben ein Zeichen der geringen Reaktionsgeschwindigkeit, womit gezeigt ist, daß die Geschwindigkeit eines Vorganges mit dessen „Normalität", und letztere indirekt mit der Erscheinung der Induktion zusammenhängt.

In neuerer Zeit hat W. Schaposchnikoff[1]) den Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Induktion dargetan, indem er fand, daß die Oxalsäure, die langsamer reagiert als die kräftigen Reduktionsmittel arsenige Säure, Stannosalz und Schwefeldioxyd, die Reaktion Indigo-Chromsäure leichter aktiviert als letztere.

Aus unserem Beispiel der durch Manganosalz induzierten Oxalsäurepermanganatreaktion ergibt sich schließlich ein sehr bemerkenswerter Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit einer Reaktion und der Beständigkeit der Reaktionsprodukte. Bei dem langsamen Vorgang erhalten wir hauptsächlich Manganosalz, das beständigste Endprodukt der Permanganatreduktion. Ist die Geschwindigkeit des Reduktionsvorganges zufolge der Gegenwart einer reichlichen Menge Manganoion eine große, so bekommen wir als Reduktionsprodukt des Permanganats vorwiegend das weniger beständige Manganioxalat, dessen weiterer Zerfall mit verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit vor sich geht.

Dieses Verhalten, welches auch bei anderen, mehrere Reaktionsprodukte liefernden Vorgängen beobachtet werden kann, wirft auf eine Gesetzmäßigkeit, die unter dem Namen der „Ostwaldschen Reaktionsstufenregel" bekannt ist, neues Licht.

Im Jahre 1842 hat J. L. Gay-Lussac die „allgemeine Regel" aufgestellt[2]): „Allemal, wo sich mit nämlichen Elementen verschiedene, ungleich beständige Verbindungen bilden können, die aber alle unter den nämlichen gegebenen

[1]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 44 [1903].

[2]) Liebigs Ann **43**, 183 [1842]; Journ. f. prakt. Chem. **27**, 28 [1842].

Umständen bestehen können, wird sich die weniger stabile zuerst erzeugen. Wenn die Bedingungen sich ändern und sie sich nicht mehr erhalten, so folgt ihr die unmittelbar beständigere Verbindung u. s. f., bis man zu einer sehr beständigen Verbindung gelangt."

Diese Regel scheint von den Zeitgenossen Gay-Lussacs unbeachtet geblieben zu sein. So haben bei den Oxydationsreduktionsprozessen C. F. Schönbein[1]) und bei den Fällungs- und Kristallisationsvorgängen namentlich L. Frankenheim[2]) hierher gehörige Erscheinungen beobachtet, ohne letztere als notwendige Konsequenz dieser Regel hinzustellen.

Erst vor wenigen Jahren gelangten voneinander unabhängig W. D. Bancroft[3]) und W. Ostwald[4]) zur Aufstellung des „Reaktionsstufengesetzes". Nach F. Wald[5]) ist dieses Gesetz theoretisch nicht genügend zu begründen. Es ist vielmehr nur eine Regel, deren gewöhnliches Zutreffen durch äußerliche Umstände bedingt und genügend verständlich ist.

Die Untersuchung unserer induzierten Reaktion hat ergeben, daß sich zwar zunächst stets ein ephemerer, labiler Zwischenstoff bildet, daß aber der Weg, den letzterer im Verlaufe der Reaktion nimmt, von der Geschwindigkeit abhängig ist. Bei gehörig kleiner Geschwindigkeit bilden sich die stabilen Endprodukte. Bei großer Geschwindigkeit werden weniger beständige Produkte gebildet, und von da ab verläuft der Vorgang der Bildung der definitiven Endprodukte sehr gehemmt[6]).

Diese Wahrnehmung läßt sich bei unserer Reaktion nicht nur in Bezug auf die Reduktionsprodukte des Permanganats, sondern auch bezüglich der Oxydationsprodukte der Oxalsäure machen. Bei der Oxydation der Oxalsäure erhält man mitunter einen Körper, welcher Titansulfatlösungen gelb färbt und aus Jodwasserstoff langsam Jod ausscheidet. Dieser Körper ist eine Oxydationsstufe des Kohlen-

[1]) Vergl. insbes. Journ. f. prakt. Chem. **55**, 9 [1852]; **70**, 134 [1857] u. **105**, 228 [1868].

[2]) Pogg. Ann. **111**, 1 [1860].

[3]) Journ. phys. Chem. **1**, 137 [1896]; Ref. Zeitschr. phys. Chem. **24**, 192 [1897].

[4]) Zeitschr. phys. Chem. **22**, 306 [1897] u. **34**, 252 [1900].

[5]) Zeitschr. phys. Chem. **24**, 509 [1897].

[6]) A. Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 653 [1904] u. Monatsh. f. Chem. **28**, 319 [1907]. Andeutungsweise findet sich dieser Satz bei W. D. Bancroft, welcher meint, die Verallgemeinerung machen zu können, daß im Falle plötzlicher Fällung die weniger beständige Form zuerst erscheint.

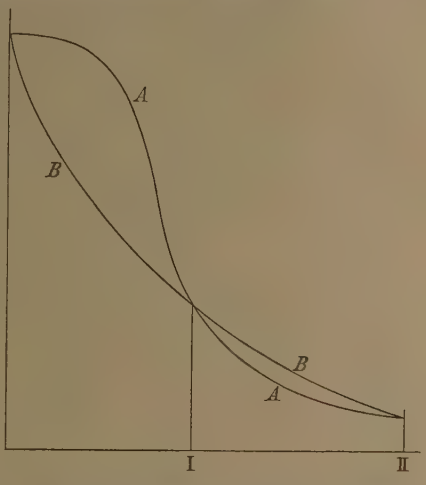
stoffs, welche höher liegt als die der Kohlensäure [1]), und aller Wahrscheinlichkeit nach die „komplexe Form" des Primäroxydes, das sich aus der Oxalsäure durch Oxydation zunächst bildet. Der Versuch lehrt nun, daß bei der langsamen Oxydation der Oxalsäure ausschließlich Kohlensäure gebildet wird. Bei rascher Oxydation entsteht neben CO_2 auch Kohlenstoffsuperoxyd (CO_x), und zwar zu einem umso erheblicheren Bruchteil, je größer die Geschwindigkeit des Oxydationsvorganges ist. Das einmal gebildete Kohlenstoffsuperoxyd verschwindet mit relativ geringer Geschwindigkeit.

Zur Variierung der Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Permanganat und Oxalsäure lassen wir letztere unter sonst gleichen Bedingungen das eine Mal ohne (A), das andere Mal mit Mangansulfat als Reaktionsbeschleuniger verlaufen (B). Von Zeit zu Zeit entnehmen wir den Reaktionsgemischen A und B Proben, versetzen diese mit Jodkalium und titrieren das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Der Verbrauch an letzterem (in Kubikzentimetern) entspricht der Menge des vorhandenen Permanganats, Manganisalzes und Kohlenstoffsuperoxyds. Welche dieser oxydierenden Verbindungen vorherrscht, läßt sich aus der Farbe des Reaktionsgemisches entnehmen, indem das Permanganat violett, das Manganisalz braun, das Kohlenstoffsuperoxyd farblos ist. Die Menge des verbrauchten Thiosulfates gibt uns ein Maß für die im Reaktionsgemisch noch vorhandenen Oxydationsäquivalente. Da ein Ueberschuß an Oxalsäure angewandt wurde, muß sich der Thiosulfatverbrauch schließlich dem Nullwerte nähern.

Zeit	A		B	
	Thios.	Vorwiegend vorhanden	Thios.	Vorwiegend vorhanden
Null	46,00	Mn^{VII}	46,00	Mn^{VII}
Nach dem Mischen	45,95	Mn^{VII}	42,95	$Mn^{III} + CO_x$
„ 2 Minuten	45,70	Mn^{VII}	38,85	$Mn^{III} + CO_x$
„ 4 „	44,80	Mn^{VII}	35,00	$Mn^{III} + CO_x$
„ 9 „	20,05	$Mn^{III} + Mn^{VII} + CO_x$	26,75	$Mn^{III} + CO_x$
„ 12 „	7,75	$Mn^{III} + CO_x$	21,20	$Mn^{III} + CO_x$
„ 36 „	4,22	$CO_x + Mn^{III}$	6,84	$Mn^{III} + CO_x$
„ 70 „	2,33	$CO_x + Mn^{III}$	2,58	$CO_x + Mn^{III}$
„ 112 „	2,06	CO_x	2,06	CO_x

[1]) Vergl. G. v. Georgievics und L. Springer, Monatsh. f. Chem. **21**, 419 [1900]. — A. Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 54 [1904].

Sprechender wird das Bild des Reaktionsverlaufes, wenn wir es in Form von Kurven wiedergeben. Als Abszisse wollen wir die Zeit, als Ordinaten die Mengen an verbrauchter Thiosulfatlösung auftragen. Man sieht, daß sich die Kurven A und B zweimal schneiden. Noch deutlicher würde sich dies zeigen, wenn wir als Ordinaten nicht die (titrimetrisch meßbaren) Oxydationsäquivalente, sondern die Oxydationsenergien wählen würden. Es ergibt sich, daß bei Gegenwart von Mangansulfat (Kurve B) nach einer momentanen Reaktion nahezu quantitativ Manganioxalat entsteht, welches mit meßbarer Geschwindigkeit unter Bildung von Manganosalz, Kohlensäure und nur wenig Kohlenstoffsuperoxyd (CO_x) zerfällt. Bei Abwesenheit von Manganosalz (Kurve A) sehen wir die geringe Geschwindigkeit der Reaktion Oxalsäure + Permanganat, die unter Bildung der stabilen Endprodukte Kohlensäure und Manganosalz verläuft. Alsbald setzt die durch Manganosalz induzierte Reaktion ein, während welcher neben viel Manganosalz etwas Manganisalz entsteht. Die Oxalsäure wird lebhaft oxydiert. Der Vorgang A holt die Reaktion B ein (I). Während dieser energischen Oxydation bildet sich aus der Oxalsäure neben Kohlensäure eine reichliche Menge des weniger beständigen Kohlenstoffsuperoxyds. Der Zerfall des letzteren verläuft aber derart gehemmt, daß bei II der Vorgang A den Vorgang B wieder erreicht [1]).



Man sieht, daß die chemischen Reaktionen mit einer automatischen „Selbstregulierung“ ausgestattet sind. Die Regulierung der Geschwindigkeit ist eine notwendige Folge der weiter oben ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit, wonach zwischen der Geschwindigkeit eines Vorganges und der Stabilität der Reaktionsprodukte ein Zusammenhang besteht. Die Selbstregulierung wirkt ganz ähnlich wie der Regulator einer Dampfmaschine, indem die Tätigkeit des Regulators immer erst dann einsetzt, wenn das bereits ein-

[1]) A. Skrabal, Oesterr. Chem. Zeitung **10**, 16 [1907].

getreten ist, was er verhindern soll. Es folgt darum auf eine Periode zu großer Geschwindigkeit eine Periode zu kleiner Geschwindigkeit und umgekehrt. Die Selbstregulierung äußert sich namentlich in Bezug auf die Geschwindigkeit des Abfalles der freien Energie.

Ganz ähnliche Beobachtungen wie bei der Reduktion des Permanganats durch Oxalsäure lassen sich bei den Reaktionen zwischen Permanganat und den verschiedensten Reduktionsmitteln machen[1]). Die einzelnen Fälle unterscheiden sich bloß durch die zeitliche Dauer der drei aufeinanderfolgenden Perioden der Keimung, der Induktion und der Endperiode, welch letztere in der Einwirkung des Reduktionsagens auf das während der vorhergehenden Perioden sich bildende tri- oder quadrivalente Mangan besteht. So ist die Reaktion Salzsäure-Permanganat, welche der Reaktion Oxalsäure-Permanganat sehr ähnlich verläuft, von letzterer bloß dadurch unterschieden, daß die Dauer der Keimungsperiode eine sehr große ist. Etwas rascher erfolgt diese Reaktion bei der Siedetemperatur[2]). Das Primäroxyd der Salzsäureoxydation ist von derselben Oxydationsstufe wie die unterchlorige Säure, was sich zunächst aus der Analogie mit der Reaktion Jodion-Permanganat ergibt[3]).

Die Oxydation der Salzsäure, welche ebenfalls während der Induktionsperiode am lebhaftesten ist, kann durch die Gegenwart eines Reduktionsmittels herbeigeführt werden, dessen Keimungsreaktionen mit meßbarer Geschwindigkeit erfolgen. Ein derartiges Reduktionsmittel ist die Oxalsäure. Die Reaktion Oxalsäure-Permanganat induziert tatsächlich die Reaktion Salzsäure-Permanganat. Bis vor kurzem war man auf Grund der Angaben von E. Fleischer[4]), C. Zimmermann[5]), W. Ostwald[6]), J. Wagner[7]) u. a. der Meinung, daß diese Induktion nicht stattfindet. Vor wenigen Jahren haben jedoch F. A. Gooch und C. A. Peters[8]) gezeigt, daß die Reaktion Salz-

[1]) A. Skrabal und J. Preiß, Monatsh. f. Chem. **27**, 503 [1906].

[2]) A. Di Donna, Zeitschr. f. analyt. Chem. **46**, 516 [1907].

[3]) A. Skrabal, Chem. Zeitung **29**, 550 [1905]. — W. C. Bray, Zeitschr. phys. Chem. **54**, 463 (1906]. Direkt wurde die Bildung von unterchloriger Säure von W. Odling, Pharm. Journ. and Trans. (2) **1**, 469 [1860], bei der Oxydation von Salzsäure durch Permanganat oder Braunstein beobachtet.

[4]) E. Fleischer, Titriermethode. 2. Aufl. (Leipzig 1867), S. 76.

[5]) Liebigs Ann. **213**, 312 [1882].

[6]) W. Ostwald, Grundlagen analyt. Chem. (Leipzig 1894), S. 127.

[7]) Zeitschr. phys. Chem. **28**, 35 [1899].

[8]) Amer. Journ. Scienc. Sill. (4) **7**, 463 [1899]; Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 185 [1899].

säure-Permanganat ebenso wie durch Ferrosalz auch durch Oxalsäure induziert wird. Die Chlorentwicklung ist bei der Oxalsäure allerdings geringer als bei Ferrosalz unter sonst gleichen Verhältnissen. De facto haben bereits die Versuche von C. Zimmermann, welcher bei der Oxalsäuretitration in salzsaurer Lösung einen Mehrverbrauch bis zu 0,1 ccm Permanganat findet, die Induktion dargetan.

Der Mechanismus dieser induzierten Reaktion erscheint nunmehr auf Grund der schönen Untersuchung von G. P. Baxter und J. E. Zanetti[1]) vollständig klargelegt. Die beiden Forscher haben gefunden, daß bei Temperaturen über 70° zu Anfang der Titration die Entfärbung beginnt, sobald nur wenige Kubikzentimeter Permanganat hinzugefügt werden. Der Verbrauch an Permanganat entspricht dann der berechneten Menge. Ist die Temperatur unter 70° C., so ist mehr Permanganat notwendig, bevor die Reaktion einsetzt, und mehr Permanganat ist zur Oxydation der Oxalsäure erforderlich. In allen diesen Fällen zeigen die Lösungen den Geruch nach unterchloriger Säure. Die unterchlorige Säure tritt immer vor Beginn und während des Fortschrittes der Entfärbung des Permanganats auf. Von diesem Punkt an, d. h. sobald die Permanganatfärbung ebenso rasch verschwindet, als der Zusatz des Oxydationsmittels erfolgt, kann die Bildung von unterchloriger Säure nicht mehr wahrgenommen werden.

Der Mehrverbrauch an Permanganat wird bedingt durch die Bildung und Verflüchtigung der wenig dissoziierten unterchlorigen Säure.

Setzt man der salzsauren Lösung der Oxalsäure von Haus aus etwas Manganosalz zu, so verschwindet die Permanganatfarbe selbst bei 25° C. sofort, unterchlorige Säure entsteht nicht, und der Verbrauch an Permanganat entspricht der theoretischen Menge.

Es geht also auch aus den Versuchen von Baxter und Zanetti hervor, daß der Betrag der Induktion der Reaktion Salzsäure-Permanganat durch die Geschwindigkeit der induzierend wirkenden Reaktionen der Oxalsäureoxydation bestimmt wird. Die Induktion tritt ein bei den langsamen Reaktionen der Keimungsperiode und bei langsamem Verlauf der Induktionsperiode. Sie tritt nicht ein während der Endperiode, nachdem bei gehöriger Wasserstoffionenkonzentration die Oxalsäure vom trivalenten Mangan und vom quadrivalenten Mangan bei Gegenwart des gleichzeitig gebildeten Manganosalzes hinreichend rasch oxydiert wird. Zufolge der lebhaften Oxydation während der Induktionsperiode erhält man, ähnlich

[1]) Amer. Chem. Journ. **33**, 500 [1905].

wie aus der Oxalsäure das Kohlenstoffsuperoxyd, aus der Salzsäure die unterchlorige Säure als „komplexe Form“ des Primäroxydes der Salzsäureoxydation.

Die Geschwindigkeit der Keimungsreaktion kann erhöht und ihre induzierende Wirkung vermindert werden durch Anwendung höherer Temperatur. Die Keimungsreaktion und damit ihre induzierende Tätigkeit fällt ganz weg, sobald die Bedingungen für den Verlauf der Reaktionen der Induktionsperiode, für welche der Vorgang $Mn^{II} + Mn^{VII}$ oder die A. Guyardsche Reaktion[1]) geschwindigkeitsbestimmend sind, günstig liegen. Schon J. Volhard[2]) hat festgestellt, daß der Verlauf der Guyardschen Reaktion unter anderem durch Erhöhung der Temperatur und der Konzentration des Manganosalzes herbeigeführt werden kann. Beschleunigt man die Reaktion zwischen Mn^{II} und Mn^{VII} durch Anwendung höherer Temperaturen oder eines Mangansulfatzusatzes, so verschwindet ihr Induktionsvermögen und die Oxydation der Salzsäure bleibt aus.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion zwischen Kaliumpermanganat und Oxalsäure vor sich geht, ist maßgebend für den Betrag der Induktion. Welche Zwischenstufe die wirksame ist, ob die Bildung von HClO durch das Primärprodukt der Oxalsäureoxydation oder durch das Primärprodukt der Permanganatreduktion erfolgt, welch letzterer Annahme die größere Wahrscheinlichkeit zukommt, diese Frage ist von untergeordneter Bedeutung. Beide Primärprodukte sind voraussichtlich fähig, die Oxydation des Chlorions herbeizuführen. Die Frage ließe sich vollkommen unzweifelhaft beantworten, wenn eine Reihe von Induktionen der Salzsäure-Permanganatreaktion bekannt wäre, in welcher Reihe der Betrag der Induktion mit der Zunahme der Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion regelmäßig abnehmen würde. In den Reaktionen dieser Reihe muß das Primärprodukt der Permanganatreduktion die wirksame Zwischenstufe sein, indem hier der Induktionsfaktor von der Natur des Induktors unabhängig, wohl aber von der Geschwindigkeit der Reaktion Induktor + Permanganat abhängig ist. Läßt sich die Induktion mit Oxalsäure als Induktor in diese Reihe einordnen, so wäre hiermit sichergestellt, daß die Induktion durch die Zwischenstufe des Aktors ($KMnO_4$) er-

[1]) Bull. soc. chim. Paris **6**, I, 89 [1864]; Chem. News **8**, 292 [1863] u. **9**, 13 [1863].

[2]) Liebigs Ann. **198**, 337 [1879].

folgt. Im anderen Falle müßte die Annahme getroffen werden, daß das Primäroxyd der Oxalsäureoxydation zum mindesten eine mitbestimmende Rolle spielt[1]).

Gegenüber der Oxalsäure-Permanganatreaktion verläuft die Ferrosalz-Permanganatreaktion mit unmeßbar großer Geschwindigkeit. Aus Analogiegründen kann man sich auch diese rasche Reduktion des Permanganats in drei aufeinanderfolgende Reaktionsperioden zerlegt denken. Da die Keimungsperiode von sehr kurzer Dauer ist, wird es wahrscheinlich, daß die Reaktionen der Induktionsperiode schon bei sehr kleinen Manganosalzkonzentrationen einsetzen, daß also schon geringe Manganosalzmengen die Reaktion zwischen Ferrosalz und Permanganat induzieren. Anderseits konnte C. Meineke[2]) zeigen, daß umgekehrt die Guyardsche Reaktion durch Ferrosalz induziert werden kann, indem eine klare saure Lösung von Manganosalz und Permanganat durch Ausscheidung von Manganoxyden getrübt wird, sobald etwas Ferrosalz dem Reaktionsgemisch zugesetzt wird. Es liegt also hier ein Fall „gegenseitiger Induktion“[3]) vor.

Ferrosalze sind in ganz besonderem Grade fähig, den Vorgang zwischen Salzsäure und Permanganat zu induzieren. G. P. Baxter und H. L. Frevert[4]) haben festgestellt, daß als Reaktionsprodukt dieser induzierten Salzsäureoxydation ebenfalls unterchlorige Säure entsteht, und daß durch die Flüchtigkeit der letzteren der Mehrverbrauch an Permanganat bei der Titration des Eisens in salzsaurer Lösung bedingt wird. Auch hier muß angenommen werden, daß die Bildung von HClO vorwiegend während der Induktionsperiode, in welcher die Guyardsche Reaktion verläuft, erfolgt. Baxter und Frevert haben gezeigt, daß mit der Beschleunigung der Guyardschen Reaktion die induzierte Salzsäureoxydation ausbleibt, mindestens aber verringert wird. Während es aber im Falle der Oxalsäure auch ohne Zusatz von Manganosalz durch alleinige Anwendung höherer Temperaturen möglich ist, die Guyardsche

---

[1]) Diese Art der Feststellung der wirksamen Zwischenstufe unterscheidet sich prinzipiell von dem von Luther empfohlenen Weg, indem hier ein neues und wesentliches Moment, die Zeit bezw. Geschwindigkeit, berücksichtigt erscheint.

[2]) L. L. De Koninck und C. Meineke, Mineralanalyse I (Berlin 1899), 467.

[3]) Ueber gegenseitige Induktionen siehe auch bei W. P. Jorissen und L. Th. Reicher, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 435 [1903]. — R. Luther und N. Schilow, Zeitschr. phys. Chem. **46**, 806 [1903]. — W. L. Miller, Journ. phys. Chem. **11**, 19 [1907].

[4]) Amer. Chem. Journ. **34**, 109 [1905].

Reaktion derart zu beschleunigen, daß die Bildung von HClO wegfällt, führt die Temperaturerhöhung im Falle des Eisens zwar zu einem besseren, aber noch zu keinem befriedigenden Resultate. In letzterem Falle muß unbedingt ein Manganosalzzusatz zur Anwendung kommen, um die induzierende Wirkung der Ferrosalze auf die Salzsäure-Permanganatreaktion aufzuheben. Baxter und Frevert haben den unzweifelhaften Nachweis geliefert, daß der schützende Einfluß der Manganosalze einzig und allein auf die Beschleunigung der Guyardschen Reaktion zurückzuführen ist.

Die Ferrosalz-Permanganatreaktion, welche ungleich rascher verläuft als die Oxalsäure-Permanganatreaktion, induziert zu einem viel höheren Grade als die letztere. Die Induktion der Reaktion Salzsäure-Permanganat durch Ferrosalz läßt sich demnach in die weiter oben besprochene Reihe nicht einordnen, womit wahrscheinlich wird, daß die Induktion mit Ferrosalz als Induktor durch die oxydierende Wirkung des Eisenprimäroxydes zu stande kommt[1]). Es zeigt sich hier abermals, daß die Frage nach der wirksamen Zwischenstufe von untergeordneter Bedeutung ist, denn sowohl im Falle der Oxalsäure als auch im Falle des Eisens kann die Induktion durch gehörige Beschleunigung der induzierenden Reaktion auf Null gebracht werden.

F. Keßler[2]), C. Zimmermann[3]), J. Wagner[4]), W. Manchot und O. Wilhelms[5]), F. A. Gooch und C. A. Peters[6]) haben die Ansicht ausgesprochen, daß die Schutzwirkung der Manganosalze dadurch zu stande kommt, daß letztere mit Permanganat rasch unter Bildung von Manganoxyden reagieren, welche Manganoxyde erst zur Einwirkung auf Ferrosalz gelangen, so daß man eigentlich nicht mit Permanganat, sondern mit Manganoxyd die Ferrosalze titriert. Mit dieser Annahme ist jedoch die Frage der Schutzwirkung nicht gelöst, sondern nur hinausgeschoben, denn es darf als sichergestellt gelten, daß die Ferrosalze ebenso wie durch Permanganat auch durch Manganoxyde primär oxydiert werden. Da an dem Verhältnis der Konzentrationen von Salzsäure zu Ferrosalz, von dem der Induktionsfaktor abhängig ist, durch den Manganosalzzusatz nichts geändert wird, so ist nicht einzusehen, warum unter sonst gleichen Be-

[1]) A. Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem. **42**, 359 [1903].
[2]) Pogg. Ann. **195**, 227 [1863].
[3]) Liebigs Ann. **213**, 311 [1882].
[4]) Zeitschr. phys. Chem. **28**, 61 [1899].
[5]) Liebigs Ann. **325**, 114 [1902].
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 186 [1899].

dingungen die Reaktion mit Permanganat, nicht aber die mit Manganoxyden zur induzierten Salzsäureoxydation führt.

Die Frage ist dahin zu beantworten, daß Manganioxyd und Mangansuperoxyd bei Anwesenheit des im Laufe der vorhergegangenen Reaktion gebildeten oder des zugesetzten Manganosalzes auf Ferrosalz rasch einwirken und demnach nicht induzieren. Permanganat reagiert aber in Abwesenheit von Manganosalzen für das Auge zwar momentan, de facto aber noch hinreichend langsam, um die Induktion herbeiführen zu können. Auf Zusatz von Manganosalz erfährt auch dieser Vorgang eine derartige Beschleunigung, daß die Induktion praktisch ausbleibt.

Der regulierende Einfluß der Manganosalze äußert sich nicht nur bei der induzierten Oxydation der Salzsäure, sondern auch bei anderen Induktionen mit Permanganat. So ergibt sich aus den Versuchen von J. A. N. Friend[1]), daß der Vorgang zwischen Hydroperoxyd und Permanganat die Reaktion zwischen Ueberschwefelsäure und Permanganat, welche für sich allein nicht verläuft, induziert. Durch einen gehörigen Zusatz an Manganosulfat kann auch in diesem Falle der Umsatz nach der induzierten Reaktion zum Verschwinden gebracht werden[2]).

Bei induzierten Oxydationen und Reduktionen, bei welchen die Geschwindigkeit nicht so einfach zu regeln ist wie in den Fällen der Permanganatreaktionen, hat sich ebenfalls ein Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der induzierenden Reaktion und dem Betrag der Induktion gezeigt[3]). Es ist darum die Annahme gerechtfertigt, daß bei allen Induktionen, namentlich auch bei den induzierten Fällungen, die Geschwindigkeit die bestimmende Rolle spielt, und daß die übrigen Umstände, welche den Induktionsfaktor beeinflussen, in letzter Linie in Zusammenhang mit der geänderten Reaktionsgeschwindigkeit gebracht werden können.

Die ungeahnten Erfolge, welche die physikalische Chemie in den letzten Jahren erzielt hat, verdankt dieselbe zum Großteil der konsequenten Anwendung und Durchführung der beiden Hauptsätze der Energetik. Wo es sich aber, wie bei der Frage nach dem Reaktionsmechanismus, nicht um das Was, sondern um das Wie einer Reaktion handelt, versagen die scharfen Waffen der Thermodynamik vollkommen.

---

[1]) Journ. chem. Soc. 85, 597, 1533 [1904] u. 87, 1367 [1905].

[2]) Nach noch nicht veröffentlichten Versuchen.

[3]) Dahin gerichtete Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Wiener Hochschule im Gange.

Die Energetik sagt aus, ob eine Reaktion stattfinden kann, sie lehrt aber nichts über die Geschwindigkeit eines möglichen Vorganges. Welche von mehreren möglichen Reaktionen tatsächlich verläuft, welchen Weg eine Reaktion in ihrem Verlaufe einschlägt, alle diese Fragen bleiben unbeantwortet. Die Ursache der Ohnmächtigkeit der Thermodynamik liegt im Wesen der allgemeinen Gesetze, welche Beziehungen zwischen meßbaren Größen herstellen, über Qualitäten aber in der Regel nichts enthalten. Die Chemie ist jedoch eine Wissenschaft, die sich noch vorwiegend mit Qualitäten zu befassen hat. Im vorstehenden ist hervorgehoben worden, daß die Qualität der Reaktionsprodukte als Funktion einer zahlenmäßig ausdrückbaren Größe, der Reaktionsgeschwindigkeit, dargestellt werden kann. W. Ostwald[1]) ist der Meinung, daß der noch ausstehende „dritte Hauptsatz" gestatten wird, die Erscheinungen der Umwandlungen vorauszusagen. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß der aufgedeckte Zusammenhang zwischen der Natur der Reaktionsprodukte und der Geschwindigkeit vielleicht nur der Ausfluß einer allgemeineren Gesetzmäßigkeit ist, welche den Verlauf der chemischen Reaktionen eindeutig regelt.

Einstweilen müssen wir uns jedoch damit befreunden, daß die Thermodynamik in ihrem heutigen Stadium keine Anhaltspunkte bei der Erforschung des eigentlichen Chemismus einer Reaktion liefert. Als vollwertiges Aequivalent für mangelnde Gesetzmäßigkeiten können aber die Veröffentlichungen unserer Altmeister der Mitte des vorigen Jahrhunderts hingestellt werden, die einem seiner Erschließung harrenden Schatze vergleichbar sind. Nichts ist für die Unerschöpflichkeit dieser Fundgrube bezeichnender als der auch aus den obigen Darlegungen hervorgehende Umstand, daß die neuen und neuesten auf die Erforschung des Reaktionsweges hinzielenden und mit den modernsten Hilfsmitteln ausgeführten Untersuchungen keinen neuen Gesichtspunkt, kein allgemeines Ergebnis gezeitigt haben, das nicht von den Altmeistern festgestellt, zumindestens aber vorausgeahnt worden wäre. Wer sich einmal in diesen Urwald von Beobachtungen, Theorien, Hypothesen und Vermutungen hineingewagt hat, kann mit dem Schönbein-Biographen G. Kahlbaum seine Studien nicht besser schließen als mit den Dichterworten:

„Wer suchen will im wilden Tann,
Manch Waffenstück noch finden kann,
Ist mir zuviel gewesen."

[1]) Chem. Zeitung **31**, 736 [1907].

Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. II.

Von

Prof. Dr. Julius Schmidt, Stuttgart.

Vorwort.

Das vorliegende Büchlein bildet eine Fortsetzung meiner im Januar 1905 erschienenen Schrift:

„Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen." (Diese Sammlung, Band X, Heft 3/4.)

Der Inhalt derselben muß natürlich beim Gebrauch der jetzigen Darlegungen als bekannt vorausgesetzt werden. Die letzteren behandeln die einschlägigen Publikationen, welche in der Zeit vom 1. Januar 1905 bis 1. August 1908 erschienen sind.

In diesem verhältnismäßig kurzen Zeitabschnitt findet man in den verschiedenen Zeitschriften zerstreut etwa 280 Originalabhandlungen über die Anwendung magnesiumorganischer Verbindungen vom Typus RMgHal für synthetische Zwecke.

Um dieselben übersichtlich zusammenzufassen und — soweit es im engen Rahmen eines Vortrages möglich ist — erschöpfend behandeln zu können, habe ich die gleiche Einteilung des Stoffes wie in der ursprünglichen Schrift zu Grunde gelegt. Doch schien es zweckmäßig, in einem neu eingefügten Kapitel klar zu legen, daß die Reaktionen Grignards in den letzten drei Jahren ein weites Feld von Untersuchungen im Gebiet der Terpene und der ihnen verwandten Verbindungen eröffnet haben.

Entsprechend einem von verschiedenen Seiten geäußerten Wunsche habe ich am Schlusse des Vortrages wieder eine Literaturzusammenstellung gegeben, auf die besonders hingewiesen sei. Durch sie wird man auch auf jene Publikationen aufmerksam, welche von untergeordnetem Interesse sind und wegen Mangels an Raum nicht weiter behandelt werden konnten.

Stuttgart, im August 1908.

Julius Schmidt.

Einleitung.

Aetherate und Aminate der Organomagnesiumhaloide. — Darstellung der Organomagnesiumhaloide mit Hilfe von aktiviertem Magnesium. — Organocalciumverbindungen.

Grignards Methode liefert, wie aus den Arbeiten von Blaise und von Grignard folgt, eigentlich nicht die individuellen magnesiumorganischen Verbindungen RMgHal, sondern deren Aetherkomplexe, von welchen der Uebergang zu den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen nach den Versuchen der erwähnten Forscher unmöglich ist. Die Zusammensetzung dieser magnesiumorganischen Aetherverbindungen wird nach den Analysen von Blaise gewöhnlich durch die Formel

$$RMgHal \,.\, (C_2H_5)_2O$$

ausgedrückt und hat auch ihre Deutung vom Standpunkte der Strukturlehre — in der Konstitutionsformel I von Baeyer, sowie in Formeln, die von anderen Forschern, wie Grignard[1]), Beckmann[2]) u. s. w. angenommen werden — gefunden.

Die von Tschelinzeff beschriebene Synthese dieser von Blaise hergestellten Aetherkomplexe aus den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen RMgJ, welche als lockere, weiße, feste Massen aus Magnesium und Jodalkyl in indifferenten Lösungsmitteln unter der katalytischen Wirkung tertiärer Amine entstehen, und Aether[3]) erscheint als Stütze der analytischen Ergebnisse von Blaise. Der erstgenannte Forscher hat auch (loc. cit.) die Untersuchung dieser Aetherkomplexe von thermochemischer Seite unternommen. Er hat versucht, die Wärme zu messen, die bei der Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in deren Aetherverbindungen abgegeben wird, und die als „*Bildungswärme der Grignard-Baeyerschen Oxoniumbasen aus ihren Komponenten*“ bezeichnet werden kann. Die Versuche zeigten zunächst, daß die Reaktion von Grignard eigentlich aus zwei Reaktionen besteht: 1. der Bildung von Magnesiumhalogenalkylen und 2. der Umwandlung dieser Verbindungen in ihre Aetherkomplexe.

Weitere Untersuchungen von Tschelinzeff[4]) ergaben dann,

[1]) Grignard, Compt. rend. **136**, 1260; Bull. Soc. Chim. [3] **29**, 944.
[2]) Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 905 [1905].
[3]) W. Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3664 [1905].
[4]) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 773, 1674, 1682, 1686 [1906].

daß wir bei der Darstellung der magnesiumorganischen Verbindungen nach der Grignardschen Methode gewöhnlich Aetherkomplexe nicht mit einem, wie das bis jetzt angenommen wurde, sondern mit zwei Molekülen Aether vor uns haben, deren Zusammensetzung also durch die Formel

$$RMgJ \,.\, 2(C_2H_5)_2O$$

ausgedrückt wird.

Einer ganzen Reihe von Erwägungen zufolge muß diesen Verbindungen eine Struktur nach dem Oxoniumtypus zugeschrieben werden entsprechend der Formel II.

Die Bestimmungen der Wärmemengen, die beim Vermischen der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen mit steigenden äquivalenten Mengen von Aether entwickelt werden, weisen ebenfalls auf das Zustandekommen zweier Reihen von Additionsverbindungen hin, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

$n\text{-}C_3H_7MgJ + Ä$	entwickelt 6,63 Kal.	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ + Ä$	entwickelt 6,52 Kal.
$n\text{-}C_3H_7MgJ \,.\, Ä + Ä$	„ 5,66 „	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ \,.\, Ä + Ä$	„ 5,45 „
$n\text{-}C_3H_7MgJ \,.\, 2Ä + Ä$	„ 0,50 „	$n\text{-}C_5H_{11}MgJ \,.\, 2Ä + Ä$	„ 0,67 „

Durch diesen Befund wird die vermutete Analogie zwischen den Aetheraten des MgJ_2 und der Verbindungen RMgJ bekräftigt, denn es entsprechen gegenseitig: $Ä \,.\, JMgJ \,.\, Ä$ dem $RMgJ \,.\, Ä$, und $2Ä \,.\, JMgJ \,.\, 2Ä$ dem $RMgJ \,.\, 2Ä$. Zugleich ergeben sich hieraus für die Konstitution der Komplexe $RMgJ \,.\, Ä$ und $RMgJ \,.\, 2Ä$ folgende Strukturformeln:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} MgR \\ J \end{matrix} \qquad \text{und} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O\!<\!\!\begin{matrix} MgR \\ J \end{matrix}\!\!-\!\!=\!O\!<\!\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}.$$

Läßt man die Ansicht gelten, daß die aus Aether und den Organomagnesiumverbindungen entstehenden Komplexe Oxoniumkörper sind, so kann man denselben zwei verschiedene Strukturformeln zuerteilen, von denen die eine, $R_2O(X)MgR$, von Baeyer, die andere, $R_2O(R)MgX$, von Grignard in Vorschlag gebracht worden ist. Die Baeyersche Formel läßt nun die Existenz von Isomeren, $R_2O(X)MgR'$ und $RR'O(X)MgR$, voraussehen, während, wenn die Grignardsche Formel die richtige wäre, diese beiden Isomeren identisch sein müßten. Die Untersuchungen von Tschelinzeff (loc. cit.) lieferten Anhaltspunkte dafür, daß hier tatsächlich die eben angedeutete Isomerie vorhanden ist[1]).

[1]) Tschelinzeff, Compt. rend. **144**, 90 [1907].

Zu Gunsten der Formeln vom Oxoniumtypus für die Aetherate der Organomagnesiumverbindungen spricht auch die Analogie derselben mit den ebenfalls von Tschelinzeff erhaltenen Verbindungen vom Ammoniumtypus, den Aminkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen. Die Literatur über dieselben ist schon verhältnismäßig umfangreich: So haben F. Sachs und L. Sachs[1]) nachgewiesen, daß magnesiumorganische Verbindungen Komplexe mit Pyridin und Chinolin geben; gleichzeitig hat B. Oddo[2]) über die Bildung von ähnlichen Verbindungen berichtet, und eine diesbezügliche Polemik zwischen den genannten Forschern ist noch nicht endgültig entschieden. Weiter hat J. Houben[3]) kompliziertere Komplexe magnesiumorganischer Verbindungen mit den Meunierschen Verbindungen hergestellt. M. Popoff[4]) beschrieb Komplexe der nämlichen Meunierschen magnesiumorganischen Verbindungen mit primären Aminen und schließlich gehören hierher wohl auch die komplizierten Doppelverbindungen mit Akridin, die von Senier, Austin und Clarke[5]) dargestellt wurden. Alle diese Magnesium-Ammoniumverbindungen wurden aus magnesiumorganischen Aetherkomplexen hergestellt, d. h. durch Substitution der Aetherkomplexe mittels organischer Stickstoffverbindungen.

Tschelinzeff[6]) dagegen erhielt Verbindungen vom Ammoniumtypus direkt aus den individuellen magnesiumorganischen Verbindungen RMgJ durch direkte Anlagerung stickstoffhaltiger Körper und zwar einfacher tertiärer Amine vom Typus NR_3.

Aminkomplexe dieser Art entstehen ähnlich den Aetherkomplexen durch einfache Einwirkung der tertiären Amine auf individuelle magnesiumorganische Verbindungen unter gewöhnlichen Bedingungen. Sie bilden feste, lockere, weiße Körper, die bei niederen fetten Aminen in Benzol leicht löslich, in Benzin dagegen unlöslich sind, bei höheren fetten oder aromatischen Aminen aber entweder schwer oder ganz unlöslich sind, sowohl in Benzin als auch in Benzol. Chemisch verhalten sie sich ganz wie die Aetherkomplexe, weshalb sie auch entsprechend der Benennung „Aetherate“ als „Aminate“ bezeichnet werden.

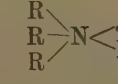
---

[1]) F. Sachs und L. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3088 [1904].
[2]) B. Oddo, Zentralbl. **1904 II**, 836; **1907 I**, 1543; **1907 II**, 73.
[3]) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3017 [1905].
[4]) M. Popoff, Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **38**, 681.
[5]) Senier, Austin und Clarke, Proc. Chem. Soc. **21**, 227; Journ. Chem. Soc. **87**, 1469.
[6]) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1487 [1907].

Beide Reihen von Komplexen weisen jedoch auch einige Unterschiede auf, so z. B. in ihrer Zusammensetzung. Die tertiären Amine treten nämlich nur in der Zahl von einem Molekül mit magnesiumorganischen Verbindungen zusammen, so daß die entstehenden Aminate die Zusammensetzung

$$RMgJ \,.\, NR_3$$

aufweisen. Wahrscheinlich kommt ihnen die Konstitutionsformel III zu



III.

die derjenigen der Monoätherate (I) vollständig analog ist.

Bei Berücksichtigung des Umstandes, daß Komplexverbindungen mit tertiären Aminen verhältnismäßig selten sind, dürften die angeführten Aminate Interesse beanspruchen; sie weisen auch auf eine erhöhte Fähigkeit der individuellen magnesiumorganischen Verbindungen zur Bildung von Komplexverbindungen hin.

Wenn man den Einfluß der Radikale auf das Stickstoffatom mit dem Einfluß derselben auf das Sauerstoffatom vergleicht, soweit sich darauf aus dem thermischen Effekt der Anlagerung von Aether und tertiären Aminen an eine und dieselbe magnesiumorganische Verbindung C_3H_7MgJ schließen läßt, so kann man darin einen beachtenswerten Parallelismus bemerken, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Oxoniumkomplexe.		Ammoniumkomplexe.	
$C_2H_5 \,.\, O \,.\, C_2H_5$	6,63 Kal.	$(C_2H_5)_3N$	11,70 Kal.
$C_3H_7 \,.\, O \,.\, C_2H_5$	6,15 „	$(C_3H_7)_3N$	10,32 „
$C_5H_{11} \,.\, O \,.\, C_2H_5$	5,91 „	$(C_5H_{11})_3N$	9,00 „
$C_6H_5 \,.\, O \,.\, CH_3$ . . . nahezu	0	$C_6H_5 \,.\, N(CH_3)_2$	3,81 „
$C_6H_5 \,.\, O \,.\, C_2H_5$ . . nahezu	0	$C_6H_5 \,.\, N(C_2H_5)_2$	0,78 „

Aus einer Vergleichung der Zahlen der wagerechten Reihen läßt sich auch ersehen, daß bei der Bildung der Ammoniumverbindungen mehr Wärme ausgeschieden wird, als bei der Bildung entsprechender Oxoniumverbindungen.

Man kann also zusammenfassend sagen: Die bis jetzt bekannten Aetherkomplexe der magnesiumorganischen Verbindungen lassen sich durch die folgenden beiden Schemata ausdrücken:

$$RMgHal \,.\, 1R_2O \quad \text{und} \quad RMgHal \,.\, 2R_2O;$$

Aminkomplexe aber können bei den einfacheren Aminen vom Typus R_3N nur in Form von Verbindungen, die dem

ersteren Schema analog sind, also mit einem Molekül des tertiären Amins, erhalten werden. Vor kurzem hat nun Tschelinzeff[1]) festgestellt, daß letztere Komplexe fähig sind, noch Aether zu addieren und gemischte „Aminätherkomplexe" zu bilden, so daß noch folgende zwei Reihen von Komplexen anzuschließen sind:

$$RMgHal \,.\, 1R_3N \quad \text{und} \quad RMgHal \,.\, 1R_3N \,.\, 1R_2O.$$

Man kann sowohl von Ammoniumkomplexen zu Oxoniumkomplexen, wie auch umgekehrt von Oxonium- zu Ammoniumkomplexen übergehen, und außerdem aus Ammoniumverbindungen andere Ammoniumverbindungen und aus Oxoniumverbindungen andere Oxoniumverbindungen erhalten. Diese Verdrängungsprozesse auf dem Gebiete der Komplexverbindungen scheinen den gewöhnlichen, aus dem Gebiet der Atomverbindungen bekannten Substitutionsreaktionen vollkommen analog zu sein. Näheres hierüber ist der eben zitierten Abhandlung von Tschelinzeff zu entnehmen.

Die vorstehend erwähnten Aetherkomplexverbindungen hinterbleiben nach der Entfernung des Aethers in der Regel in nichtkristallinischem Zustande. Beim Gebrauch von Amyläther zur Grignardschen Reaktion ist es Zerewitinoff in jüngster Zeit gelungen, eine kristallinische Verbindung von CH_3MgJ mit $(C_5H_{11})_2O$ zu erhalten. Dieselbe kann nach den Resultaten der Analyse als ein Monoätherat $CH_3MgJ \,.\, (C_5H_{11})_2O$ bezw. als eine Oxoniumverbindung von der Formel

$$\begin{matrix} C_5H_{11} \\ C_5H_{11} \end{matrix} > O < \begin{matrix} J \\ MgCH_3 \end{matrix}$$

betrachtet werden[2]).

Darstellung von Organomagnesiumhaloiden mit Hilfe von aktiviertem Magnesium.

Eine Verbesserung in der Herstellung gewisser Organomagnesiumverbindungen verdanken wir A. v. Baeyer[3]), und jede Verbesserung in dieser Richtung ist als ein Fortschritt in der Laboratoriumstechnik freudig zu begrüßen.

Während nach den Befunden von Grignard Brom- oder Jodalkyle in ätherischer Lösung bekanntlich ohne weiteres auf Magnesium

[1]) Tschelinzeff, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 646 [1908].
[2]) Zerewitinoff, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2244 [1908].
[3]) A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2759 [1905].

einwirken, ist es bei Anwendung von Brom- oder Jodbenzol und analogen Verbindungen in der Regel notwendig, die Reaktion durch Zufügen von etwas Jod einzuleiten. Als nun Baeyer und Villiger bei ihren Untersuchungen über Abkömmlinge des Triphenylkarbinols den Versuch machten, gebromtes oder gejodetes Anilin oder Dimethylanilin in gleicher Weise mit oder ohne Jodzusatz auf Magnesium einwirken zu lassen, trat auch bei tagelangem Kochen nicht die geringste Reaktion ein.

Es gelang Baeyer aber, das Magnesium hinreichend zu aktivieren, so daß es auch mit den vorstehend genannten Verbindungen in Reaktion tritt. Er gebraucht nämlich den Kunstgriff, das fein verteilte Magnesium vor dem Zusammenbringen mit Aether mit einem dünnen Ueberzug von Magnesiumjodid zu versehen und gibt hiefür folgende Vorschrift:

Aktivierung des Magnesiums. Magnesiumfeile wird in Quantitäten von etwa 10 g in einem langhalsigen Rundkolben von etwa 150 ccm Inhalt über freier Flamme unter fortwährendem Drehen und Schwenken erhitzt, und das halbe Gewicht Jod in kleinen Portionen eingetragen, in der Weise, daß ein erneuter Zusatz erst dann gemacht wird, wenn das zugefügte Jod verschwunden ist. Die Temperatur muß hoch sein, aber nicht so hoch, daß die Masse zu schmelzen anfängt. Die Operation erfordert deshalb längere Zeit, bei der angegebenen Menge Magnesium etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde. Das so erhaltene aktivierte Magnesium bildet ein mattgraues Pulver, welches mit der Zeit braun wird und sorgfältig vor Feuchtigkeit geschützt werden muß.

Auf sämtliche gejodete Aniline und Dimethylaniline wirkt das aktivierte Magnesium ein, am stärksten auf die Ortho- und am schwächsten auf die Para-Verbindungen. Auf Chlorbenzol ist es in ätherischer Lösung ohne Wirkung, reagiert dagegen augenblicklich sehr heftig mit Brombenzol.

Ueber günstigen Erfolg von *Jodzusatz bei der Herstellung magnesiumorganischer Verbindungen aus Chloriden* hat Hesse[1]) berichtet. Hier kommt nach A. Wohl[2]) zu dem katalytischen Einfluß des Jods bezw. Jodmagnesiums, der schon an sich auch bei Jodiden selbst zur Einleitung der Reaktion dient, bei Chlorverbindungen als weiteres Moment wohl die Zwischenreaktion mit dem entstandenen Magnesiumjodid und Alkylmagnesiumjodid im Sinne der Gleichungen:

$$\text{I.}\quad 2R.Cl + MgJ_2 = 2R.J + MgCl_2.$$
$$\text{IIa.}\quad 2R.J + 2Mg = 2R.Mg.J.$$
$$\text{IIb.}\quad 2R.MgJ + 2R.Cl = 2R.MgCl + 2RJ \text{ u. s. f.}$$

[1]) Hesse, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1146 [1906].
[2]) A. Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1951 [1906].

J. B. Tingle[1]) und E. E. Gorsline haben Versuche ausgeführt, aus denen hervorgeht, daß das Lösungsmittel einen spezifischen Einfluß auf den Verlauf der Claisenschen Kondensation ausübt.

Sie studierten in ähnlicher Richtung auch die Grignardsche Reaktion und fanden, daß die Schnelligkeit, mit der Magnesium von den Halogenverbindungen angegriffen wird, bei sonst gleichen Bedingungen von der Art des Alkyl- oder Arylhaloids abhängig ist. Die Gegenwart von Aether ist für die Reaktion nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Auch ist für die Erreichung eines Endpunktes keine hohe Temperatur, sondern nur eine genügend lange Einwirkungsdauer erforderlich. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann aber durch die Anwendung von Aether, tertiären Basen (Pyridin, Chinolin) oder Jod, oder durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Es besteht somit nach Ansicht der genannten Forscher ein *Parallelismus zwischen der Grignardschen und der Claisenschen Reaktion.*

Unter der Annahme polarer Valenzen hat R. Abegg eine Theorie der Grignardschen Reaktionen entwickelt, auf welche hier nur verwiesen werden kann[2]).

Organocalciumverbindungen.

E. Beckmann hat gefunden, daß auch das Calcium mit Halogenalkylen Verbindungen bildet, welche den gemischten Organomagnesiumverbindungen ganz analog sind[3]).

Erhitzt man z. B. Jodbenzol, welches in absolutem Aether gelöst ist, mit möglichst fein verteiltem Calcium unter Zusatz einer Spur Jod, so tritt nach etwa einer Stunde Reaktion ein, und das Calcium geht schließlich zum größten Teil in ein hellbraunes Pulver über, welches in Aether ziemlich löslich ist. Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung führt in bekannter Weise zur *Benzoesäure*:

$$C_6H_5.CaJ + CO_2 = C_6H_5.COOCaJ$$
$$C_6H_5.COOCaJ + H_2O = JCaOH + C_6H_5.COOH.$$

Bei Zusatz von Benzaldehyd zur Aetherlösung entsteht wie bei Anwendung von Magnesium *Benzhydrol*:

$$C_6H_5.CaJ + C_6H_5.CHO = C_6H_5.CH(C_6H_5).OCaJ$$
$$C_6H_5CH(C_6H_5)OCaJ + H_2O = C_6H_5CH(C_6H_5).OH + JCaOH.$$

Jodäthyl reagiert viel rascher und liefert in ätherischer Lösung mit Calcium bereits nach 10 Minuten langem Erhitzen weißes, amorphes, in Aether schwer lösliches Aethylcalciumjodid, welches analoge Reaktionen zeigt. Die Anwesenheit von Aether ist zum Eintritt der

[1]) J. B. Tingle und E. E. Gorsline, Amer. Chem. Journ. **37**, 483 [1907].
[2]) R. Abegg, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4112 [1905].
[3]) Ernst Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 905 [1905].

Reaktion notwendig, so daß die Annahme gerechtfertigt ist, daß es sich auch hier um Aetherate handelt.

Da jetzt metallisches Calcium von den Elektrochemischen Werken in Bitterfeld bequem zugänglich gemacht worden ist, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Organocalciumverbindungen in manchen Fällen auch in der Laboratoriumspraxis Bedeutung erlangen werden.

Nach Zeltner[1]) werden die typischen metallorganischen Verbindungen von den Metallen der II. Gruppe des periodischen Systems gebildet. Die Zusammenstellung gleich gebauter Verbindungen dieser Gruppe ergibt folgende Regel, welche die Ursache der verschiedenen synthetischen Wirkung der metallorganischen Verbindungen erläutert: Die Stabilität der verschiedenen metallorganischen Verbindungen in den Grenzen einer Gruppe des periodischen Systems der Elemente steigt mit dem Atomgewicht des Metalls bei gleichem Radikal und mit dem Molekulargewicht des Radikals bei gleichem Metall. Da nun der Zweck der Anwendung metallorganischer Verbindungen die Bildung intermediärer instabiler Körper ist, so steigt die Anwendbarkeit der Metalle für Synthesen mit dem Fallen des Atomgewichtes. Die Vorzüge der Grignardschen Synthese vor den Synthesen mit Zink wurzeln also in dem kleineren Atomgewicht des Magnesiums. Es ist darnach zu erwarten, daß *berylliumorganische Verbindungen* noch reaktionsfähiger sein werden.

I.

Synthesen von Kohlenwasserstoffen.

a) Synthesen von gesättigten Kohlenwasserstoffen.

Wie wir früher dargelegt haben, reagieren die Organomagnesiumsalze mit Wasser, Alkoholen[2]), Ammoniak bezw. primären und sekun-

---

[1]) J. Zeltner, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 393 [1908].

[2]) Die Wechselwirkung zwischen CH_3MgJ und irgend einer Hydroxylverbindung $R_1 . OH$ vollzieht sich unter Ausscheidung von je 1 Molekül Methan auf jeden Hydroxylwasserstoff, gemäß der Gleichung:

$$CH_3 . MgJ + R_1 . OH = CH_4 + R_1 . OMgJ.$$

Die Menge des gebildeten Methans kann bequem ermittelt werden, und Zerewitinoff hat, darauf fußend, eine Methode für die quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen ausgearbeitet. Man vergl. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2023 [1907] und S. 370 dieses Vortrages.

dären Aminen, sowie mit Halogenalkylen unter Ersatz des Magnesiums durch Wasserstoff und Bildung von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}.

J. F. Spencer[1]) macht darauf aufmerksam, daß die Umsetzung von Organomagnesiumhaloiden mit Wasser gut für Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen benützt werden kann. So z. B. läßt sich die Darstellung von Pentan oder von Isopentan folgendermaßen vorzeigen.

2—3 g Amyljodid oder Isoamyljodid werden unter Zusatz der theoretischen Menge (0,3—0,35 g) trockenen Magnesiums in einem 50 ccm-Kolben erhitzt, bis nach ½ Minute eine Reaktion eintritt, welche dann ohne weitere Wärmezuführung zu Ende geht. Setzt man nach der Abkühlung tropfenweise Wasser dazu, so entsteht das Pentan, welches, durch die entwickelte Wärme zum Sieden gebracht, bei seinem Entweichen am Kolbenhals verbrannt werden kann.

Auch die meisten Salze des Ammoniums, der Amine und Hydrazine werden, wie J. Houben[2]) festgestellt hat, durch magnesiumorganische Verbindungen völlig zersetzt unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und interessanten Komplexverbindungen.

Der Verlauf der Reaktion zwischen Chlorammonium und Methylmagnesiumjodid z. B. läßt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$2\,CH_3MgJ + NH_4Cl = 2\,CH_4 + NH_2MgJ + MgJCl.$$

Arbeitet man bei *höherer* Temperatur, so kann, wie sich schon aus der Einwirkung von Ammoniak und Aminbasen auf Alkylmagnesiumsalze ergibt, ein weiteres Wasserstoffatom substituiert werden, so daß ein weiteres Molekül Methan freigemacht wird.

Die Umsetzung von Salmiak mit Alkylmagnesiumhaloiden ist nach Houben die beste *allgemeine Darstellungsweise von gesättigten Kohlenwasserstoffen*, die sich so direkt trocken und bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel zur Bereitung der Magnesiumhalogenalkyle auch frei von Aetherdämpfen gewinnen lassen.

Nach L. Henry[3]) erhält man das *Hexamethyläthan* $(CH_3)_3C.C(CH_3)_3$ als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pinakolinalkohols, $(CH_3)_3C.CHOH.CH_3$, aus Acetaldehyd und der Magnesiumverbindung des tertiären Butylbromids, und zwar bildet sich dasselbe vor dem Zusatz des Aldehyds durch Einwirkung des Butylbromids, $(CH_3)_3CBr$, auf dessen Magnesiumverbindung $(CH_3)_3CMgBr$. Der Kohlenwasser-

[1]) J. F. Spencer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2302 [1908].

[2]) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3017 [1905].

[3]) L. Henry, Compt. rend. **142**, 1075 [1906]; Bull. Acad. Roy. Belgique **1906**, 352.

stoff entsteht ferner, wenn man auf das Bromhydrin des Pentamethyläthanols Methylmagnesiumbromid einwirken läßt.

In einem allerdings bisher vereinzelt gebliebenen Falle ist es auch gelungen, mit Hilfe von Methylmagnesiumbromid *die Gruppe CH:O in $CH(CH_3)_2$ überzuführen.* F. und L. Sachs[1]) erhielten nämlich durch Einwirkung von einem Ueberschuß desselben auf Dimethylaminobenzaldehyd das *1-Isopropyl-4-dimethylamino-benzol.* Die Reaktion ist so zu deuten: Es bildet sich zunächst aus p-Dimethylamino-benzaldehyd und Methylmagnesiumbromid das normale Reaktionsprodukt, auf welches die im Ueberschuß vorhandene magnesiumorganische Verbindung bei der hohen Temperatur weiter einwirkt nach der Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}.CH_3 + CH_3MgBr = (CH_3)_2N.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + MgO + MgBr_2,$$

oder in Worten ausgedrückt: Bei der Einwirkung von zwei oder mehr Molekülen Methylmagnesiumbromid auf die Aldehydgruppe ist der Sauerstoff der letzteren durch zwei Methylreste ersetzt worden.

Synthesen von polyphenylierten Methanen und Aethanen.

Die Triphenylhalogenmethane sind mit viel Erfolg im Sinne der Grignardschen Reaktion zu Synthesen verwendet worden.

So erhielt J. Schmidlin[2]) das **Triphenylmethan,** die Muttersubstanz der wichtigen Triphenylmethangruppe, aus der Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans beim Zersetzen mit Wasser und Säure in sehr guter Ausbeute. Es ist das die vorteilhafteste Methode zur Darstellung des Kohlenwasserstoffs, da sich das Triphenylchlormethan leicht durch Behandlung von Kohlenstofftetrachlorid mit Benzol und Ammoniumchlorid erhalten läßt[3]).

$$ClCCl_3 + 3HC_6H_5 \xrightarrow{-3HCl} \underset{\text{Triphenylchlormethan}}{ClC(C_6H_5)_3} \xrightarrow{Mg}$$

$$ClMgC(C_6H_5)_3 \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Triphenylmethan.}}{HC(C_6H_5)_3} + Cl.Mg.OH$$

[1]) F. und L. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 517 [1905].

[2]) J. Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 628 [1906]. Man vergl. auch Grignard, Bull. Soc. Chim. [4] **1**, 256 [1907].

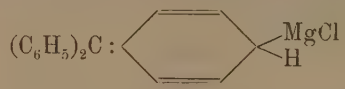
Nach A. Reychler (Bull. Soc. Chim. [3], **35**, 737 [1906]) kann man Triphenylmethan darstellen durch Einwirkung von Chloroform oder Benzylidenchlorid auf Phenylmagnesiumbromid:

$$3C_6H_5MgBr + CHCl_3 = 3MgClBr + CH(C_6H_5)_3$$
$$2C_6H_5MgBr + C_6H_5CHCl_2 = 2MgClBr + CH(C_6H_5)_3.$$

Im letzteren Falle entsteht als Nebenprodukt eine geringe Menge von Tetraphenyläthan vom Schmelzp. 209°.

[3]) M. Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3144 [1900].

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß die Magnesiumverbindung des Triphenylchlormethans die merkwürdige Eigenschaft zeigt, in zwei Formen (als α- und β-Form unterschieden) aufzutreten [1]), deren eine beim Zersetzen mit verdünnter Salzsäure in normaler Weise Triphenylmethan, deren andere jedoch das **Triphenylmethyl** liefert, sich dadurch als ein Derivat dieser vielumstrittenen, eigenartigen Substanz zu erkennen gibt und für die Konstitutionsaufklärung derselben von Bedeutung ist. Die eine derselben, die zuerst sich bildende *α-Form*, ist unbeständig und lagert sich beim Erhitzen in die stabile *β-Form* um:



α-Form

$(C_6H_5)_3C.MgCl$
β-Form.

Die beiden Isomeren unterscheiden sich deutlich durch ihr Verhalten gegen Benzaldehyd, indem Derivate entstehen, deren eines die Benzoylgruppe in Parastellung trägt, während das andere den Benzoylrest am Methankohlenstoff gebunden enthält:

p-Benzoyltriphenylmethan

$(C_6H_5)_3C.CO.C_6H_5$
β-Benzpinakolin.

Im Zimtaldehyd konnte ein weiteres Reagens aufgefunden werden, welches die Unterscheidung dieser isomeren Magnesiumverbindungen gestattet, und es stellen sich den beiden isomeren Benzoylverbindungen zwei entsprechende, isomere Cinnamoylderivate an die Seite:

p-Cinnamoyltriphenylmethan

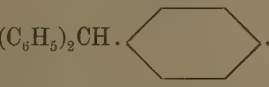
$(C_6H_5)_3C.CO.CH:CH.C_6H_5$
1-Cinnamoyltriphenylmethan.

Die isomeren Magnesiumverbindungen verhalten sich gegen Aceton, Acetaldehyd und Acetylchlorid vollkommen passiv; bemerkenswert ist nur, daß bei Verwendung der β-Magnesiumverbindung ganz geringe Mengen von Triphenylmethyl auftreten. Es scheinen somit diese Reagenzien so zu wirken, daß sie die MgCl-Gruppe abreißen, ohne sich mit dem verbleibenden Triphenylmethylrest zu verbinden. Bei der Einwirkung von

[1]) J. Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4186 [1906]; **40**, 2317 [1907]; **41**, 430 [1908].

Benzylchlorid auf die β-Magnesiumverbindung entsteht in größeren Mengen **unsymmetrisches Tetraphenyläthan** $(C_6H_5)_3C—CH_2.C_6H_5$, während die α-Verbindung mit Benzylchlorid nur schwach zu reagieren scheint und ebenfalls geringe Mengen von unsymmetrischem Tetraphenyläthan statt des erwarteten p-Benzoyltriphenylmethans liefert.

Das p-Benzhydryl-tetraphenylmethan



welches ursprünglich von Ullmann und Borsum für das Hexaphenyläthan gehalten worden ist, konnte Tschitschibabin neuerdings durch eine Reaktionsfolge darstellen, welche die ihm zugeschriebene Struktur beweist[1]):

Durch Kondensation von Benzoylchlorid mit Triphenylmethan bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht das schon von einigen Forschern auf andere Weise dargestellte p-Benzoyl-triphenylmethan, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.COC_6H_5$. Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf dieses Keton führt zum p-Benzhydryltriphenylkarbinol. Aus diesem oder dem entsprechenden Chlorid entsteht bei der Kondensation mit Anilinchlorhydrat das Hydrochlorid des Amino-p-Benzhydryl-tetraphenylmethans

$$(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.C(C_6H_5)_2C_6H_4.NH_2HCl.$$

Durch diazotieren des Amins und Reduktion des Sulfats dieser Diazoverbindung gelingt es, den Kohlenwasserstoff selbst, das p-Benzhydryltetraphenylmethan, zu erhalten.

Die von Gomberg und Cone[2]) durchgeführte Kuppelung von Triphenylchlormethan mit Organomagnesiumverbindungen, welche auf die Darstellung des schon so lange gesuchten Hexaphenyläthans abzielte, hat zur Gewinnung des **unsymmetrischen Tetra-** und **Pentaphenyl-Aethans** geführt. **Tetraphenylmethan** entsteht aus Triphenylmethylchlorid und Phenylmagnesiumbromid:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + C_6H_5MgBr = (C_6H_5)_4C + MgBrCl;$$

dieses Verfahren eignet sich sehr gut für die schnelle Darstellung des Kohlenwasserstoffs.

Bringt man anstatt des Phenylmagnesiumbromids das Benzyl-

[1]) Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2421 [1908].

[2]) Gomberg und Cone, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1461 u. 2957 [1906].

magnesiumchlorid auf Triphenylchlormethan zur Einwirkung, so entsteht Tetraphenyläthan:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + C_6H_5.CH_2.MgCl = (C_6H_5)_3C.CH_2.C_6H_5 + MgCl_2.$$

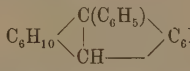
Mit Methyl- bezw. Aethylmagnesiumjodid wird Triphenyläthan bezw. Triphenylpropan erhalten.

Durch die Behandlung von Diphenylbrommethan mit Magnesium bei Gegenwart von Triphenylchlormethan gelangt man zum **Pentaphenyläthan.**

Schließlich glaubt Schmidlin[1]) das viel umstrittene **Hexaphenyläthan** erhalten zu haben durch Einwirkung von Triphenylchlormethan auf seine eigene β-Magnesiumverbindung bei ziemlich hoher Temperatur:

$$(C_6H_5)_3C.Cl + MgClC(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_3C.(C_6H_5)_3 + MgCl_2.$$

Phenyl-γ-hexahydro-β-anthracen



wurde von Godchot[2]) aus Phenylmagnesiumbromid und Hexahydroanthron dargestellt. Es ist ein grünlichgelbes Oel und siedet unter 15 mm Druck bei 235°.

Anhang: Quantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen.

Die auf der Anwendung des Magnesiumjodmethyls beruhende, auf S. 365 angedeutete Methode zur Bestimmung der Hydroxylgruppen läßt sich eventuell unter kleinen Abänderungen benützen, um nicht nur die Hydroxylzahl, sondern auch überhaupt die Zahl „aktiver" Wasserstoffatome in organischen Molekülen zu ermitteln. Zunächst ist das für den Wasserstoff der Sulfhydryl- der Imid- und der Amidgruppe sowie für das Wasserstoffatom einiger tautomerer Verbindungen nachgewiesen worden[3]).

Quantitative Bestimmung der Sulfhydrylgruppe. Die Mercaptane reagieren ebenso wie die Alkohole mit CH_3MgJ quantitativ gemäß der Gleichung:

$$R.SH + CH_3.MgJ = CH_4 + R.S.MgJ.$$

Aus dem Volumen des sich entwickelnden Methans kann [also der SH-Gehalt in der zu untersuchenden Substanz] berechnet werden, als

[1]) J. Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4198 [1906].
[2]) M. Godchot, Ann. Chim. et Phys. [8] **12**, 468 [1907].
[3]) Zerewitinoff, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2233 [1908].

Lösungsmittel läßt sich sowohl Amyläther als auch Pyridin verwenden.

Quantitative Bestimmung der Imid- und Amidgruppen. Die Umsetzung von Aminen mit $CH_3.MgJ$ wird bekanntlich durch die Gleichungen zum Ausdruck gebracht:

$$\text{I.}\quad CH_3MgJ + R.NH_2 = CH_4 + Mg{<}^{NH.R}_{J}$$

$$\text{II.}\quad CH_3MgJ + (R)(R')NH = CH_4 + Mg{<}^{N(R).(R')}_{J}$$

$$\text{III.}\quad R.NH.MgJ + CH_3.MgJ = CH_4 + R.N(MgJ)_2.$$

Die primären Amine reagieren mit CH_3MgJ in Amylätherlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach der Gleichung I. Bei höheren Temperaturen tritt hingegen auch das zweite Wasserstoffatom der NH_2-Gruppe unter Freiwerden eines weiteren Moleküls Methan in Reaktion, entsprechend der Gleichung III.

Die sekundären Amine reagieren mit CH_3MgJ sowohl in der Kälte als auch beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Methanmoleküls, entsprechend der Gleichung II und beim Zusammenbringen der tertiären Amine mit CH_3MgJ wird überhaupt kein Gas entbunden.

Die Säureimide reagieren mit CH_3MgJ den sekundären Aminen ähnlich, d. h. sie scheiden sowohl in der Kälte als auch beim Erhitzen nur 1 Molekül CH_4 für jede NH-Gruppe aus, nach der Gleichung:

$$R{<}^{CO}_{CO}{>}NH + CH_3.MgJ = CH_4 + R{<}^{CO}_{CO}{>}N.MgJ.$$

Der Verlauf der Reaktion zwischen Säureamiden und CH_3MgJ gestaltet sich ganz ebenso wie bei primären Aminen, d. h. in der Kälte tritt ein Wasserstoffatom, beim Erhitzen auch das zweite der Amidgruppe in Reaktion:

$$R.CO.NH_2 + CH_3MgJ = R.CO.NH.MgJ + CH_4$$
$$R.CO.NHMgJ + CH_3MgJ = R.CO.N(MgJ)_2 + CH_4.$$

Die Verbindungen, welche $2NH_2$ oder $1NH_2$ und 1NH an einem Kohlenstoff enthalten, wie z. B. Harnstoff $CO(NH_2)_2$ und Phenylharnstoff $CO(NH_2)(NHC_6H_5)$ weisen eine Abweichung von der allgemeinen Regel auf, indem sich bei denselben ein aktives Wasserstoffatom der Einwirkung des Magnesiumjodmethyls vollkommen entzieht.

Bei einigen *Verbindungen, welche Tautomerie gemäß dem Schema* $.CO\,CH_2. \longrightarrow .C(OH):CH.$ *zeigen*, ließ sich nachweisen, daß sie

mit CH_3MgJ nach der Art der gewöhnlichen Hydroxylverbindungen reagieren.

In der *Malonsäure* treten nicht nur die beiden Wasserstoffatome der Karboxylgruppen, sondern auch ein Wasserstoff der Methylengruppe in Reaktion. Auch der Malonsäureester enthält noch einen aktiven Wasserstoff in der CH_2-Gruppe.

b) Synthesen von Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe.

Die *Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf ungesättigte Ketone* wurde sowohl von Grignard selbst, als auch im Laufe der letzten Jahre von verschiedenen anderen Chemikern studiert. Bei diesen Untersuchungen wurden zum Teil ungesättigte Alkohole, zum Teil auch direkt unter Wasserabspaltung zweifach ungesättigte Kohlenwasserstoffe erhalten, welche bei Anwendung von α-, β-ungesättigten Ketonen Butadiënverbindungen repräsentieren.

Die von M. Freund und Mayer studierte Wechselwirkung zwischen Organomagnesiumverbindungen und Michlerschem Keton ergab statt der erwarteten Alkohole von der Konstitution $(CH_3)_2N.C_6H_4.C(R)(OH).C_6H_4.N(CH_3)_2$, worin R ein aliphatisches Radikal bedeutet, Verbindungen von der allgemeinen Formel $(CH_3)_2N.C_6H_4.C(:R).C_6H_4.N(CH_3)_2$, welche also einen Mindergehalt von 1 Molekül Wasser gegenüber den erwarteten Alkoholen aufwiesen.

Wie Sabatier und Mailhe[1]) wiederholt beobachtet haben, tritt vor allem bei der Einwirkung der aromatischen und hydroaromatischen Ketone auf die verschiedenen Organomagnesiumverbindungen eine sekundäre Reaktion auf, die in der Bildung des dem Keton entsprechenden Alkohols unter gleichzeitiger Abspaltung eines Aethylenkohlenwasserstoffs besteht und im Sinne der Gleichung vor sich geht:

$$(CH_3)_2CH.CH_2MgJ + CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CO =$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.O.MgJ + (CH_3)_2C:CH_2.$$

Läßt man magnesiumorganische Verbindungen auf den p-Dimethylaminobenzaldehyd einwirken, so gelangt man nach den Untersuchungen von Sachs und Weigert, je nach den Methoden, die angewandt werden, zu verschiedenen Resultaten; es entstehen entweder Karbinole oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, oder es wird der

[1]) Sabatier und Mailhe, Compt. rend. **141**, 298; Ch. Z. **1905 II**, 751.

Aldehydsauerstoff, wie wir auf S. 367 dargelegt haben, durch zwei Alkylreste ersetzt.

Die Karbinole bilden sich in normaler Weise aus je einem Molekül Aldehyd und magnesiumorganischer Verbindung. Bei ihrer Isolierung hat man Temperaturerhöhungen möglichst zu vermeiden.

Will man zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen gelangen, so destilliert man das Karbinol direkt im Vakuum; unter Wasserabspaltung entsteht dann das betreffende Styrol- bezw. Stilbenderivat. Die Substitution von Aldehydsauerstoff durch zwei Alkylreste vollzieht sich nach den auf S. 367 angegebenen Bedingungen.

Symmetrisches Tetraphenyl-allen $(C_6H_5)_2C:C:C(C_6H_5)_2$ wird nach Vorländer und Siebert[1]) zweckmäßig aus Benzalacetophenon dargestellt. Letzteres liefert nach den Untersuchungen von Kohler[2]) mit Phenylmagnesiumbromid Diphenyl-propiophenon,

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$$
$$\downarrow (+C_6H_6)$$
$$(C_6H_5)_2CH.CH_2.CO.C_6H_5.$$

Dasselbe verbindet sich nach Kohler mit Phenylmagnesiumbromid zu Tetraphenyl-propylalkohol $(C_6H_5)_2CH.CH_2.C(C_6H_5)_2.OH$. Wenn man diesen tertiären Alkohol mit Salzsäure oder mit Essigsäureanhydrid kocht, oder auch die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid in der Wärme vornimmt, so entsteht Tetraphenyl-propylen $(C_6H_5)_2CH.CH:C(C_6H_5)_2$. Letzteres vereinigt sich mit Brom unter Verlust von Bromwasserstoff zu Monobromtetraphenyl-propylen

$$(C_6H_5)_2CH.CBr:C(C_6H_5)_2 \text{ oder } (C_6H_5)_2C:CH.CBr(C_6H_5)_2.$$

Aus dem Bromid entsteht durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge Tetraphenyl-allen.

Bei einer zweiten Synthese wurden die beiden Doppelbindungen des Allens in anderer Reihenfolge, als wir es eben geschildert haben, eingeführt. Aus Diphenyl-propiophenon gewinnt man nach Kohler das Monobromid und daraus mit alkoholischer Kalilauge Phenylbenzal-acetophenon[3]):

$$C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2CH.CH_2.CO.C_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2CH.CHBr.CO.C_6H_5$$
$$(C_6H_5)_2C:CH.CO.C_6H_5.$$

---

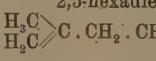
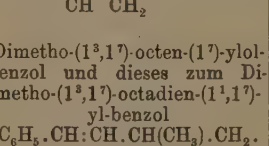
[1]) Vorländer und Siebert, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1024 [1906].

[2]) Kohler, Am. Chem. Journ. **29**, 352 [1903]; **31**, 649 [1904].

[3]) Kohler, Am. Chem. Journ. **29**, 358 [1903]; **31**, 652 [1904]; **33**, 41 [1905].

Die Kohlenstoffdoppelbindung des α-ungesättigten Phenylbenzalacetophenons ist (außer gegen Brom) gegen die meisten Addenden sehr träge. Das Karbonyl des Ketons aber reagiert leicht mit Phenylmagnesiumbromid; es entsteht Tetraphenyl-propylenalkohol $(C_6H_5)_2C:CH.C(C_6H_5)_2.OH$, welcher mit Essigsäureanhydrid unter Abspaltung von Wasser glatt in Tetraphenyl-allen übergeht.

Tabellarische Uebersicht.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Benzaldehyd	Magnesiumjodmethylat	Styrol $C_6H_5CH:CH_2$	F. u. L. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 519 [1905]
Cinnamylenaceton	Benzylmagnesiumchlorid	Diphenylmethylhexatrien $C_6H_5.CH:CH.CH:CH.C(CH_3):CH.C_6H_5$	H. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 688 [1905]
Bernsteinsäureester	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-2,5-hexandiol-2,5 und dieses über das Hexandibromid durch Erhitzen mit Pyridin zum Dimethyl-2,5-hexadien-1,5 	Harries u. Weil, Ann. **343**, 363 [1905]
Tetramethyldiamidobenzophenon (Michlers Keton)	Methylmagnesiumjodid	Tetramethyldiamido-diphenyläthylen $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:CH_2$	M. Freund u. F. Mayer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1117 [1906]
Tetramethyldiamidobenzophenon	Aethylmagnesiumjodid	Tetramethyldiamido-diphenylpropylen $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C:CH.CH_3$	Ebenda
Carvon	Methylmagnesiumjodid	Carven (Limonen) 	H. Rupe u. K. Liechtenhan, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1119 [1906]
Citronellal	Phenylmagnesiumbromid	Dimetho-(1^3,1^7)-octen-(1^7)-ylolbenzol und dieses zum Dimetho-(1^3,1^7)-octadien-(1^1,1^7)-yl-benzol $C_6H_5.CH:CH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH_2$	A. Klages u. R. Sautter, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1938 [1906]

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Carvon	Methylmagnesiumbromid	2-Methyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatrien $C_{11}H_{16}$	A. Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2306 [1906]
		Dieses läßt sich durch Kochen mit 2%iger Eisessigsalzsäure überführen in 2-Methyl-p-cymol	Ebenda
Carvon	Aethylmagnesiumbromid	2-Aethyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatrien, dieses zum 2-Aethyl-p-cymol	Ebenda
Carvon	Phenylmagnesiumbromid	2-Phenyl-$\Delta^{2,6,8(9)}$-menthatrien und dieses zum Phenyl-p-cymol	Ebenda
p-Dimethylamidobenzophenon	Methylmagnesiumjodid	p-Dimethylamidodiphenyläthylen	H. Fecht, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3893 [1907]
p-Tetramethyldiamidobenzophenon	Methylmagnesiumjodid	p-Tetramethyldiamidodiphenyläthylen	Ebenda
p-Dimethylamidobenzaldehyd	n-Propylmagnesiumbromid	n-Propyl-p-dimethylamidophenyl-karbinol und dieses zum 1-p-Dimethylamidophenylbuten (1) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH_3$	F. Sachs u. W. Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4356 [1907]
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Isobutylmagnesiumbromid	1 p-Dimethylamidophenyl-3-methylbutanol (1) und dieses zum 1-p-Dimethylamidophenyl-3-methylbuten (1) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:CH.CH(CH_3)_2$	Ebenda
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Isoamylmagnesiumbromid	1-p-Dimethylamidophenyl-4-methylpentanol (1) und dieses zum 1-p-Dimethylamidophenyl-4-methylpenten (1) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:CH.CH_2.CH(CH_3)_2$	Ebenda
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Isopropylmagnesiumbromid	1-p-Dimethylamidophenyl-2-methylpropanol (1) und dieses zum 1-p-Dimethylamidophenyl-2-methylpropen (1) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:C(CH_3)_2$	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
p-Dimethylamidozimtaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	1-p-Dimethylamidophenylpentadien (1,3) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.CH_3$	F. Sachs u. W. Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4368 [1907]
p-Dimethylamidozimtaldehyd	Benzylmagnesiumchlorid	1-p-Dimethylamidophenyl-4-phenylbutadien (1,3) $N(CH_3)_2.C_6H_4.CH:CH.CH:CH.C_6H_5$	Ebenda
Biphenyl-p,p-dikarbonsäureester	Phenylmagnesiumbromid	Glykol $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.C_6H_4.C(OH)(C_6H_5)_2$ das sich überführen läßt in $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:C_6H_4:C(C_6H_5)_2$	Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1810 [1908]

II.

Synthesen von primären, sekundären und tertiären Alkoholen.

Primäre Alkohole.

Grignard hat eine neue Methode zur Synthese der ein- und mehratomigen Alkohole ausgearbeitet[1]), welche in der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen RMgX auf die Halogenderivate ein- oder mehratomiger Alkohole besteht. Läßt man z. B. in der Kälte eine ätherische Lösung von Glykolmonochlorhydrin auf eine Organomagnesiumverbindung einwirken, so tritt zunächst die OH-Gruppe in Reaktion:

$$RMgX + CH_2Cl.CH_2OH = RH + CH_2Cl.CH_2OMgX.$$

Fügt man sodann ein zweites Molekül einer Organomagnesiumverbindung R'MgX', die von der ersteren verschieden sein kann, hinzu und destilliert einen Teil des Aethers, am besten in Gegenwart von Benzol oder Toluol, ab, so vollzieht sich die Reaktion:

$$R'MgX' + CH_2Cl.CH_2OMgX = MgX'Cl + R'.CH_2.CH_2OMgX.$$

Durch Zersetzen der Reaktionsmasse mit Wasser erhält man schließlich den Alkohol $R'CH_2CH_2OH$.

[1]) Grignard, Compt. rend. **141**, 44; Ch. Z. **1905 II**, 470; Ann. Chim. et Phys. [8] **10**, 23; Ch. Z. **1907 I**, 1033.

So z. B. läßt sich der *Phenyläthylalkohol* $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$ aus Phenylmagnesiumbromid und Aethylenmonochlorhydrin darstellen, wobei als Nebenprodukt geringe Mengen von Diphenyl auftreten.

Der *racemische Amylalkohol* wurde von Freundler[1]) und Damond durch Kondensation des sekundären Butylmagnesiumbromids mit Trioxymethylen dargestellt:

$$CH_3.CH_2.CH(CH_3).MgBr + CH_2O = CH_3.CH_2.CH(CH_3).CH_2OMgBr.$$

Zelinsky erhielt das 1-Hexahydrophenyläthanol-(2) $C_6H_{11}.CH_2.CH_2.OH$ durch Einwirkung von Hexahydrobenzyl-magnesiumjodid auf Trioxymethylen, ferner Zyklopentylkarbinol von der Struktur

$$\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ | \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2.OH$$

durch Kombination von Zyklopentyl-magnesium-chlorid mit Trioxymethylen[2]).

Sekundäre Alkohole.

Eine große Anzahl von sekundären Alkoholen wurde wiederum, wie aus nachfolgender Tabelle ersichtlich ist, durch Einwirkung von Aldehyden auf Organomagnesiumverbindungen dargestellt.

Simonis, Marben und Mermod[3]) haben die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf o- bezw. γ-Aldehydsäuren studiert. Sie erhielten dabei unter geeigneten Bedingungen sekundäre Alkohole, die jedoch sehr leicht unter Wasserabspaltung in *Laktone* übergehen. Die Reaktion spielt sich z. B. bei der Phtalaldehydsäure nach dem Schema ab:

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH:O \\ COOH \end{matrix} \xrightarrow{CH_3MgJ} C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH(OH).CH_3 \\ COOH \end{matrix} \longrightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix} CH.CH_3 \\ \diagup\diagdown O \\ CO \end{matrix}$$

α-Methylphtalid.

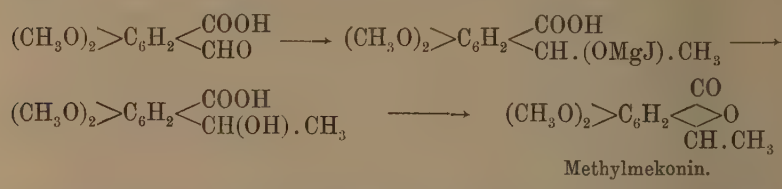
Die Opiansäure liefert mit Organomagnesiumhaloiden *alkylierte Mekonine*, z. B.:

---

[1]) P. Freundler und E. Damond, Compt. rend. **141**, 830; Ch. Z. **1906 I**, 130.

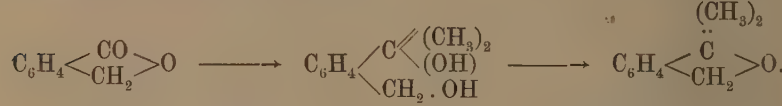
[2]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2628 [1908].

[3]) Simonis, Marben und Mermod, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3981 [1905]; **39**, 897 [1906]. Mermod und Simonis, ebenda **41**, 982.



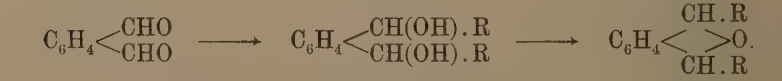
Methylmekonin.

Die früher von uns dargelegten Ergebnisse (I, S. 124 ff.), welche bei Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Phtalimid, alkylierte Phtalimide, Saccharin und Phtalsäureanhydrid erzielt wurden, führten A. Ludwig [1]) zur entsprechenden Untersuchung des Phtalids. Es wurde stets ein bedeutender Ueberschuß der metallorganischen Verbindung benützt. Die Reaktion verläuft z. B. bei Anwendung von $Br.Mg.CH_3$ nach dem Schema:



Die Karbonylgruppe reagiert also zuerst in üblicher Weise, durch überschüssige magnesiumorganische Verbindung tritt dann eine Ringsprengung ein und es entsteht ein *primärer und zugleich tertiärer Dialkohol*. Diese Substanzen sind feste Körper und gut kristallisierend; sie verlieren, wenn man sie in Schwefelsäure löst, 1 Molekül Wasser, indem sie in *Derivate des Benzodihydrofurfurans* oder *Isokumarans* übergehen, für welches von A. Ludwig der Name „*Phtalan*" vorgeschlagen wurde.

1,3-Dialkylphtalane sind dann von Nelken und Simonis [2]) erhalten worden bei der Einwirkung von Organomagnesiumsalzen auf o-Phtalaldehyd. Die zunächst entstehenden o-Dioxyalkyl-benzole (I) sind in diesem Falle faßbar und schließen erst bei der Destillation den Ring (II) unter Wasserabspaltung.



Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf rac.- und l.-Mandelsäureamid führt im Sinne der Ketonsynthese von Béis zum *rac.-* und *l.-Benzoin* [3]).

[1]) A. Ludwig, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3060 [1907].

[2]) F. Nelken und H. Simonis, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 986 [1908].

[3]) Alex. Mc. Kenzie und H. Wren, Proc. Chem. Soc. **24**, 25; Ch. Z. **1908 I**, 1629.

Tabellarische Uebersicht[1]).

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Methylmagnesiumjodid	Methyl-4-dimethylamidophenylkarbinol $(CH_3)_2N.C_6H_4.CH(OH).CH_3$	F. u. L. Sachs, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 511 [1905]
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Aethyl-4-dimethylamidophenylkarbinol	Ebenda
p-Dimethylamidobenzaldehyd	Benzylmagnesiumchlorid	Benzyl-4-dimethylamidophenylkarbinol	Ebenda
p-Dimethylamidobenzaldehyd	α-Naphtylmagnesiumbromid	4-Dimethylamidophenyl-α-naphtylkarbinol	Ebenda
Chloral	Methylmagnesiumjodid	1,1,1-Trichlorisopropylalkohol $CCl_3.CHOH.CH_3$	E. Vitoria, Ch. Z. **1905** I, 344
Salizylaldehydmethyläther	Aethylmagnesiumbromid	o-Methoxyphenyläthylkarbinol $(C_6H_4OCH_3)CH(OH).CH_2.CH_3$	C. Hell u. Hofmann, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1676 [1905]
Ameisensäureäthylester	Methoxy-1,3-propylmagnesiumjodid $CH_3O.(CH_2)_3.MgJ$	Dimethoxyheptanol-1,7,4 $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2.OCH_3$	J. L. Hamonet, Ch. Z. **1906** I, 332
Chloral	Methoxy-1,3-propylmagnesiumjodid	Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 $CH_3O.CH_2.CH_2.CH_2.CHOH.CCl_3$	J. L. Hamonet, Ch. Z. **1906** I, 646
Krotonaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Hexen-2-ol-4 $CH_3.CH:CH.CH(OH).CH_2.CH_3$	J. Reif, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1603 [1906]
Krotonaldehyd	Propylmagnesiumbromid	Hepten-2-ol-4 $C_3H_5.CH(OH).C_3H_7$	Ebenda
Monochloraceton oder Monochloressigester	Methylmagnesiumbromid(jodid)	α-Isobutylenchlorhydrin $(CH_3)_2.CHOH.CH_2Cl$	L. Henry, Ch. Z. **1906** II, 1550
Acetaldehyd	Heptylmagnesiumbromid	n-Methylheptylkarbinol $CH_3.CH(OH).C_7H_{15}$	J. Van Gysegem, Ch. Z. **1907** I, 529

[1]) Die Abkürzung Ch. Z. bedeutet hier und in den nachfolgenden Tabellen Chemisches Zentralblatt.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Phenylpropiolaldehyd	Methylmagnesiumjodid	Phenyl-1-butin-1-ol-3 (Acetaldehydphenylacetylen) $C_6H_5.C:C.CHOH.CH_3$	M. Brachin, Ch. Z. 1907 I, 561
Phenylpropiolaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Phenyl-1-pentin-1-ol-3	Ebenda
Phenylpropiolaldehyd	Propylmagnesiumjodid	Phenyl-1-hexin-1-ol-3	Ebenda
Phenylpropiolaldehyd	Isobutylmagnesiumbromid	Phenyl-1-dimethyl-5 pentin-1-ol-3	Ebenda
Phenylpropiolaldehyd	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-1,3-propinol (Benzaldehydphenylacetylen) $C_6H_5.C:C.CHOH.C_6H_5$	Ebenda
Oenanthol	Aethylmagnesiumbromid	n-Aethylhexylkarbinol $CH_3.CH_2.CHOH.C_6H_{13}$	A. Gérard, Ch. Z. 1907 I, 1398
Propionaldehyd	Hexylmagnesiumjodid	n-Aethylhexylkarbinol	Ebenda
n-Butyraldehyd	Amylmagnesiumbromid	n-Propylamylkarbinol	M. Pexsters, Ch. Z. 1907 I, 1398
Valeraldehyd	Butylmagnesiumbromid	n-Dibutylkarbinol $CH_3.(CH_2)_3.CHOH.(CH_2)_3.CH_3$	F. Malengrean, Ch. Z. 1907 I, 1398
Isovaleraldehyd	Butylmagnesiumbromid	Butylisobutylkarbinol $(CH_3)_2.CH.CH_2.CH(OH)(CH_2)_3.CH_3$	Ebenda
Benzoesäuremethylester	Isobutylmagnesiumbromid	Phenyl-isobutylkarbinol	P. Schorigin, Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3117 [1907]
Isobutylenoxyd	Methylmagnesiumbromid	Sekundären Isoamylalkohol $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_3$	L. Henry, Ch. Z. 1907 II, 889
Monochloracetylchlorid	3 Moleküle Methylmagnesiumbromid	Sekundären Isoamylalkohol	Ebenda

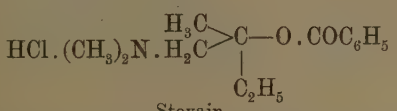
Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Chlorpropylaldehyd	Phenylmagnesiumbromid	Phenyl-äthyl-chlorhydrin $C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2Cl$ und dieses mit Trimethylamin zum Phenyläthylkarbinoltrimethylammoniumhydrat $C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2.N(CH_3)_3OH$ und mit Monomethylamin zum Ephedrin $C_6H_5.CHOH.CH_2.CH_2.NH.CH_3$	E. Fourneau, Ch. Z. **1907** II, 1086
Propylenoxyd	Aethylmagnesiumbromid	Methyl-n-propylkarbinol	L. Henry, Ch. Z. **1907** II, 1320
Chloraceton sowie von Methyläthyläthylenoxyd	Aethylmagnesiumbromid	Sekundären Alkohol $(C_2H_5)(CH_3)CH.CHOH.CH_2.CH_3$ neben Methyläthylglykolchlorhydrin	Fourneau u. Tiffeneau, Ch. Z. **1907** II, 1320
Chloraceton	Methylmagnesiumjodid oder -bromid	Isopropylmethylkarbinol $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_3$ neben Dimethylglykolchlorhydrin	Ebenda
Chloressigester oder 1-Chlor-2-butanon	Aethylmagnesiumbromid	Isopentyläthylkarbinol $(C_2H_5)_2CH.CHOH.C_2H_5$ neben Diäthylglykolchlorhydrin	Ebenda
Disubstituierten Aethylenoxyden $R_2C\langle\!\rangle O.CH_2$	Arylmagnesiumbromid $BrMgR'$	Sekundären Alkoholen von der Formel: $R_2.CH.CHOH.R'$	Ebenda
Monosubstituierten Aethylenoxyden $R.CH\langle\!\rangle O.CH_2$	Arylmagnesiumbromid $BrMgR'$	Sekundären Alkoholen von der Formel: $R.CHOH.CH_2.R'$	Ebenda
Dimethyltartrat	Phenylmagnesiumbromid	$\alpha,\alpha,\delta,\delta$-Tetraphenylerythrit $(C_6H_5)_2C(OH).CHOH.CHOH.C(OH)(C_6H_5)_2$	P. F. Frankland u. D. F. Twirs, Ch. Z. **1905** I, 431
Piperonal	Propylmagnesiumjodid	Propylpiperonylalkohol-(3,4-Methylen-3,4-dioxyphenyl-1-butan-1-ol) $CH_2O_2.C_6H_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_3$	E. Mameli u. E. Alagna, Ch. Z. **1905** I, 895

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Dichloraldehyd	Methylmagnesiumbromid	Dichlor-isopropylalkohol	A. Wohl u. H. Roth, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 212 [1907]
Chloral	Methylmagnesiumjodid	Trichlor-isopropylalkohol	Ebenda
Tiglinaldehyd	Methylmagnesiumbromid	Methyl-3-penten-2-ol-4 $CH_3.CH:C.CH(OH).CH_3$ $\dot{C}H_3$	P. Abelmann, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4589 [1907]
Tiglinaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Methyl-3-hexen-2-ol-4	Ebenda
Tiglinaldehyd	Isoamylmagnesiumbromid	Dimethyl-2,6-octen-6-ol-5	Ebenda
Tetramethyl-2,4-diamidobenzaldehyd	Aethylmagnesiumbromid	Tetramethyl-2,4-diamidophenyläthylkarbinol $[(CH_3)_2N]_2:C_6H_3.CH(OH)C_2H_5$	F. Sachs u. E. Appenzeller, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 91 [1908]
Epichlorhydrin	Phenylmagnesiumbromid	Phenyl-1-chlor-3-propanol-2 $C_6H_5.CH_2.CHOH.CH_2Cl$	Fourneau u. Tiffeneau, Ch. Z. **1908** I, 830
Epichlorhydrin	Anisylmagnesiumbromid	p-Anisyl-1-chlor-3-propanol-2	Ebenda
Epichlorhydrin	Benzylmagnesiumchlorid	Benzyl-1-chlor-3-propanol-2	Ebenda

Tertiäre Alkohole.

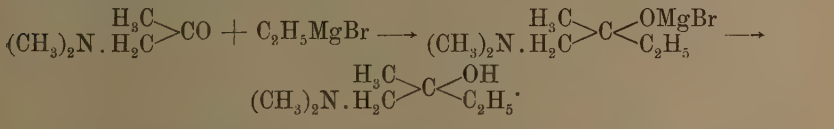
Zieht man die Quantität des Errungenen in Betracht, so läßt sich sagen, daß in den letzten drei Jahren am meisten Erfolge erzielt wurden bei Verwendung der Organomagnesiumverbindungen für die Synthese von tertiären Alkoholen. Wir müssen uns deshalb darauf beschränken, zur näheren Besprechung einige wichtige Resultate herauszugreifen, während die weitaus größte Zahl derselben nur in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt werden kann.

Wegen ihrer praktischen Bedeutung muß hier vor allem der Synthese von Verbindungen gedacht werden, welche als Abkömmlinge von Aminoalkoholen aufzufassen sind und als wichtige Ersatzmittel des Kokains dienen. Von ihnen ist hervorzuheben das *Stovain*, das Chlorhydrat vom Benzoesäureester des Dimethylaminodimethyläthylkarbinols.



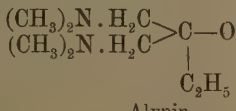
Stovain.

Fourneau[1]) erhielt es durch Benzoylierung des entsprechenden Alkohols, welcher durch Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Dimethylaminoaceton entsteht:



Es wirkt stärker anästhesierend als das Kokain, ist aber weniger toxisch als dieses und besitzt außerdem antithermische und bakterizide Eigenschaften.

Von dem Stovain leitet sich durch Ersatz eines Wasserstoffatomes der zweiten an der CO-Gruppe haftenden Methyl- durch die Dimethylaminogruppe das *Alypin*[2]) ab, welches von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. hergestellt wird. Es unterscheidet sich von dem Stovain, dem es in der Wirkung sehr ähnlich ist, vorteilhaft dadurch, daß seine Salze neutral reagieren.



Alypin.

Des weiteren erscheint uns von besonderem Interesse die Anlagerung von Kohlenwasserstoffresten an Hexosen mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen, wie sie von Paal[3]) und Hörnstein durchgeführt worden ist.

---

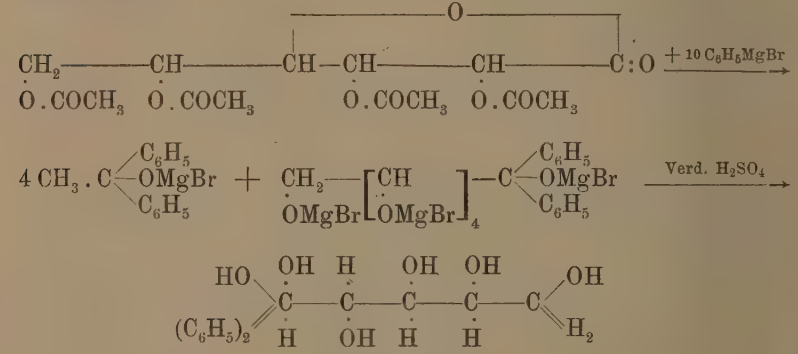
[1]) Fourneau, Compt. rend. **138**, 766 [1904]; J. Pharm. Chim. **20**, 481 [1904]; Zernik, Ch. Z. **1905 I**, 1028.

[2]) Impens, Deutsche med. Wochenschr. **31**, 1154 [1905].

[3]) Paal und Hörnstein, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1361, 2823 [1906].

Bekanntlich wirken Organomagnesiumsalze auf Ketone und auch auf Laktone ein unter Bildung tertiärer Alkohole. Da nun die durch Oxydation der Aldohexosen entstehenden Pentaoxykarbonsäuren sehr leicht in Laktone übergehen, lag es, nachdem die Hexosen selbst sich nicht als geeignet erwiesen hatten, nahe, Organomagnesiumsalze auf solche Laktone einwirken zu lassen. Aus praktischen Gründen wurden letztere in Gestalt ihrer Acetylderivate angewandt.

In der Tat führte die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf das acetylierte Lakton der d-Glykonsäure zur Synthese eines 1,1-Diphenylhexits, der auf Grund seiner Bildungsweise aus einem Derivat des Traubenzuckers höchst wahrscheinlich als *1,1-Diphenyl-d-sorbit* aufzufassen ist.



1,1-Diphenyl-d-sorbit.

Auch die Einwirkung des Phenylmagnesiumbromids auf das Tetraacetyl-d-galactolacton liefert einen *1,1-Diphenil-hexit*, dessen sterische Konfiguration noch nicht sicher bekannt ist.

Tabellarische Uebersicht.

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Benzoesäuremethylester	p-Tolylmagnesiumbromid	Di-p-tolylphenylkarbinol	A. Kliegl, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 84 [1905]
Benzoyldimethylhydrochinon	Aethylmagnesiumbromid	1[1]-Phenylpropylol-(1[1])-2,5-dimethoxybenzol (Aethyl-phenyl-2,5-dimethoxyphenylkarbinol) $(CH_3O)_2.C_6H_3.C(OH)(C_6H_5).C_2H_5$	H. Kauffmann u. Ad. Grombach, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 794 [1905]

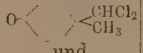
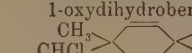
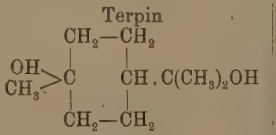
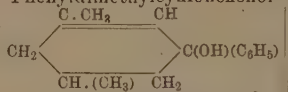
Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Benzoyl-dimethyl-hydrochinon	Benzyl-magnesium-chlorid	Phenyl-benzyl-2,5-dimethoxy-phenylkarbinol $(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C(OH)(C_6H_5)(CH_2 . C_6H_5)$	H. Kauffmann u. Ad. Grombach, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 794 [1905]
Benzoyl-dimethyl-hydrochinon	Magnesium-brombenzol	Diphenyl-2,5-dimethoxyphenyl-karbinol $(CH_3O)_2 . C_6H_3 . C(OH) . (C_6H_5)_2$	Ebenda
Dimethoxy-benzophenon	Aethyl-magnesium-bromid und Analogen	Aethyl-2,5-dimethoxydiphenyl-karbinol $[(CH_3O)_2 . C_6H_3]C[C_6H_5][C_2H_5]OH$ und Analogen	H. Kauffmann, Ann. **344**, 55
2,5-2',5'-Tetra-methoxy-benzophenon	Aethyl-magnesium-bromid	Aethyl-2,5-2',5'-tetramethoxy-diphenylkarbinol $[(CH_3O)_2C_6H_3]_2C[C_2H_5]OH$	Ebenda
Methakryl-säure-äthylester	Methyl-magnesium-jodid	Dimethylpropenylkarbinol	Blaise u. Courtot, Ch. Z. **1905** I, 726
Methakryl-säure-äthylester	Aethyl-magnesium-jodid	Diäthylpropenylkarbinol	Ebenda
α,α-Dimethyl-akrylsäure-äthylester	Methyl-magnesium-jodid	Dimethylisobutenylkarbinol	Ebenda
o-, m- und p-Toluyl-säure-methylester	Phenyl-magnesium-bromid	Diphenyl-o-, m- und p-tolyl-karbinol $(C_6H_5)_2 . C . (C_6H_4 . CH_3) . OH$	A. Bistrzyckiu. J. Gyr, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 663 u. 1245 [1904]
Benzoin	Aethyl-magnesium-jodid	Diphenyläthylglykol $C_6H_5(C_2H_5)C(OH)CHOH . C_6H_5$	Acree, Ch. Z. **1905** I, 878
m-Toluyl-säure-äthylester	Phenyl-magnesium-bromid	m-Tolyldiphenylkarbinol $C_7H_7(C_6H_5)_2C . (OH)$	Ebenda
Glykokoll-ester	Phenyl-magnesium-bromid	Diphenyl-oxäthyl-amin $(OH) . C(C_6H_5)_2 . CH_2 . NH_2$	Paal u. Weidenkaff, Ber d. d. chem. Ges. **38**, 1686 [1905]
Diäthyl-amido-essigester	Aethyl-magnesium-jodid	Diäthyl-oxäthyl-diäthyl-amin $(OH) . C(C_2H_5)_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2$	Paal u. Weidenkaff, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 810 [1906]
Diäthyl-amido-essigester	Phenyl-magnesium-bromid	Diphenyl-oxäthyl-diäthyl-amin $(OH) . C(C_6H_5)_2 . CH_2 . N(C_2H_5)_2$	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Benzophenon oder α-Phenylnaphtylketon	Naphtylmagnesiumbromid bezw. Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-α-naphtylkarbinol $(C_6H_5)_2:C.(C_{10}H_7).(OH)$	Ullmann u. Mouravriew-Winigradoff, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2213 [1905]
β-Phenylnaphtylketon	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-β-naphtylkarbinol	Ebenda
Trimethylenkarbonsäureäthylester	Methylmagnesiumjodid	Dimethylcyklopropylkarbinol	Alexejew, Ch. Z. **1905** II, 403.
Methyl-1,2-cyklohexanon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,2-cyklohexanol-1	P. Sabatier u. A. Mailhe, Ch. Z. **1905** II, 482
Methyl-1,3-cyklohexanon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,3-cyklohexanol-1	Ebenda
Methyl-1,4-cyklohexanon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-1,4-cyklohexanol-1	Ebenda
Tetramethylenkarbonsäureester	Aethylmagnesiumjodid	Cyklobutyldiäthylkarbinol	N. Kißner u. W. Amosow, Ch. Z. **1905** II, 816
Fluorenon	Methylmagnesiumjodid und Analogen	Biphenylen-methylkarbinol und analogen Verbindungen $C_6H_4>C<(CH_3)(OH)$ C_6H_4	F. Ullmann u. R. v. Wurstemberger, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4105 [1905]; Daufresne, Ch. Z. **1908** I, 849
Chrysofluorenon	Phenylmagnesiumbromid	Phenylchrysofluorenol $C_6H_4>C(OH)C_6H_5$ $C_{10}H_6$	Ullmann u. Mouravriew-Winigradoff, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2213 [1905]
Hydrofluoransäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	Hydrofluoran-diphenylkarbinol	F. Ullmann u. Tschernіack, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4110 [1905]
β-Methylanthrachinon	Phenylmagnesiumbromid	Methyl-2-diphenyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen $C_6H_4<[C(OH)(C_6H_5)]_2>C_6H_3.CH_3$ neben Methyl-2-phenyl-9-oxanthrol $CO<C_6H_4 \atop C_6H_3.CH_3>C(OH)(C_6H_5)$	Guyot u. Stähling, Ch. Z. **1906** I, 44

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Anthrachinon	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_2H_5)(OH)\\C(C_2H_5)(OH)\end{matrix}>C_6H_4$	Guyot u. Stähling, Ch. Z. **1906** I, 44
Anthrachinon	Aethylmagnesiumjodid	Diäthyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen	Clarke, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 935 [1908]
Anthrachinon	α-Naphtylmagnesiumbromid	α-Dinaphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen $(OH)(C_{10}H_7)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_{10}H_7)$ neben α-Naphtyloxanthrol	Guyot u. Stähling, Ch. Z. **1906** I, 44
Phenyloxanthranol- oder Naphtyloxanthrol	Naphtylmagnesiumbromid bezw. Phenylmagnesiumbromid	Phenyl-naphtyl-9,10-diol-9,10-dihydroanthracen $(C_{10}H_7)(OH)C<(C_6H_4)_2>C(OH)(C_6H_5)$	Ebenda
Phenyloxanthrolmethyläther	Methylmagnesiumjodid	Methyl-10-phenyl-9-methoxy-9-ol-10-dihydroanthracen $(CH_3)(OH).C<(C_6H_4)_2>C(C_6H_5)(OCH_3)$	Ebenda
Phenyloxanthroläthyläther	Methylmagnesiumjodid	Methyl-10-phenyl-9-äthoxy-9-ol-10-dihydroanthracen	Ebenda
1,4-Methylcyklohexanon	Magnesiumisopropyljodid	Menthol $CH_3.CH<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C(OH)(C_3H_7)$	W. H. Perkin jun., Ch. Z. **1906** I, 237
Chloressigsäureäthylester	Aethylmagnesiumbromid	Chlormethyl-diäthylkarbinol $CH_2Cl.C(C_2H_5)_2.(OH)$	Süßkind, Ber. **39**, 225 [1906]
Dimethylamidoessigsäureäthylester	Aethylmagnesiumbromid	Dimethylamidomethyldiäthylkarbinol $CH_2N(CH_3)_2.C.(C_2H_5)_2.(OH)$	Ebenda
Diäthylamidoessigsäureäthylester	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylamidomethyldiäthylkarbinol $CH_2N(C_2H_5)_2.C(C_2H_5)_2(OH)$	Ebenda
Piperidinoessigsäureäthylester	Aethylmagnesiumjodid	Piperidinomethyldiäthylkarbinol	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Aceton	Magnesiumisobutylbromid	Dimethylisobutylkarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH(CH_3)_2$	Konowalow, Ch. Z. **1906** I, 330
Isobuttersäure	Methylmagnesiumbromid	Hexylalkohol $(C_3H_7)(CH_3)_2C(OH)$	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer u. Co., D.R.P. 166898 u. 166899, Ch. Z. **1906** I, 719
Benzoesäure	Aethylmagnesiumbromid	Diäthylphenylkarbinol $(C_6H_5)(C_2H_5)_2C.(OH)$	Ebenda
Benzoesäure	Methylmagnesiumbromid	Dimethylphenylkarbinol	Ebenda
Kaliumacetat	Methylmagnesiumjodid	Trimethylkarbinol	Ebenda
Natriumbenzoat	Aethylmagnesiumjodid	Diäthylphenylkarbinol	Ebenda
Brenzschleimsäureäthylester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenylfurfurylkarbinol $C_4H_3O.C(C_6H_5)_2(OH)$	Hale, Nally u. Pater, Ch. Z. **1906** I, 851
Brenzschleimsäureäthylester	Aethylmagnesiumbromid	Diäthyl-α-furfurylkarbinol $C_4H_3O.C(C_2H_5)_2(OH)$	Ebenda
Brenzschleimsäureäthylester	Benzylmagnesiumchlorid	Dibenzyl-α-furfurylkarbinol	Ebenda
Suberon	Methylmagnesiumjodid	Methyl-(1)-suberol	O. Wallach, Ann. **345**. 139 [1906]
Methylcyklohexanon-1,4	Methylmagnesiumjodid und Analogen	Dimethyl-1,4-cyklohexanol-4 und zu analogen Verbindungen $CH_3.CH<(CH_2.CH_2)_2>C(OH)CH_3$	P. Sabatier u. Mailhe, Ch. Z. **1906** I, 1096
Dichloraceton	Aethylmagnesiumbromid und Analogen	β-Aethyldichlorhydrin $C_2H_5C(OH)(CH_2Cl)_2$ und zu analogen Verbindungen	Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer u. Co. Ch. Z. **1906** 1471

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Chloraceton	Isoamylmagnesiumbromid und Analogen	Methylchlormethylisoamylkarbinol $(CH_3)_2.C_3H_5.CH_2Cl.CH_3.C(OH)$ und zu analogen Verbindungen	J. D. Riedel, Aktiengesell. Berlin, Ch. Z. **1906** I, 1584 u. 1586
Mesityloxyd	Methylmagnesiumjodid	2-Methyl-4-benzylpenten-(2)-ol-(4)	Th. v. Fellenberg, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2064 [1906]
Phoron	Benzylmagnesiumchlorid	2,6-Dimethyl-4-benzylheptadien-(2,5)-ol-(4)	Ebenda
Chlorisobuttersäureäthylester	Methylmagnesiumbromid	Pentamethyläthylalkohol $(CH_3)_3C.C(OH)(CH_3)_2$	L. Henry, Ch. Z. **1906** II, 15
Methyläthylketon	Amylmagnesiumbromid	Methyläthylamylkarbinol $(CH_3)_2(C_2H_5)C{-}C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$	Konowalow, Miller u. Tuntschenko, Ch. Z. **1906** II, 311
Pinakolin	Methylmagnesiumbromid	Pentamethyläthylalkohol	L. Henry, Ch. Z. **1906** II, 596 u. 748
Aceton	Butylmagnesiumchlorid	Pentamethyläthylalkohol	Ebenda
Chloressigsäureäthylester	Aethylmagnesiumbromid	Chlormethyldiäthylkarbinol $CH_3.Cl.C(C_2H_5)_2.(OH)$	Dalebroux u. Wuyts, Ch. Z. **1906** II, 1179
β-Jodpropionsäureester	Aethylmagnesiumbromid	β-Jodtriäthylkarbinol $CH_2J.CH_2.C(C_2H_5)_2.(OH)$	Ebenda
Tertiärem Butylbromid	Magnesiumpulver	Tertiärbutylkarbinol	Samec, Ann. **351**, 255 [1907]
Phenyl-γ-pyridylketon	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-γ-pyridylkarbinol $C_{18}H_{15}ON$	Tschitschibabin, Ch. Z. **1907** I, 816 u. II, 541
Dibromacetaldehyd	Methylmagnesiumjodid	α,α-Dibromisopropylalkohol	Freundler, Ch. Z. **1907** I, 1102
Dichloracetaldehyd	Methylmagnesiumjodid	α,α-Dichlorisopropylalkohol	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
α-Chlorisobutyraldehyd	2 Mol. Methylmagnesiumbromid	Dimethylisopropylkarbinol $(CH_3)_2C(OH).CH(CH_3)_2$	L. Henry, Ch. Z. **1907** I, 1102
Amylenmonochlorhydrin	2 Mol. Methylmagnesiumbromid	Dimethylisopropylkarbinol	Ebenda
Keton  und Homologen	Methylmagnesiumjodid und Homologen	1,4-Dimethyl-4-dichlormethyl-1-oxydihydrobenzol  und Homologen	Auwers, Ann. **352**, 219 [1907]; Zincke u. Schwabe, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 897 [1908]
Acetylvalerat	Methylmagnesiumbromid	Dimethylbutylkarbinol $(CH_3)_2.C(OH).C_4H_9$	Muset, Ch. Z. **1907** I, 1313
Capronsäureäthylester	Methylmagnesiumbromid	Dimethylamylkarbinol	Ebenda
Cyklohexanon-4-karbonsäureäthylester	Methylmagnesiumjodid	Terpin 	F. W. Kay u. Perkin jun.; Ch. Z. **1907** I, 1412
Dimethylcyklohexenon, homologen und analogen Verbindungen	Phenylmagnesiumbromid	Phenyldimethylcyklohexenol  sowie zu homologen und analogen Verbindungen	Kohler, Ch. Z. **1907** I, 1538
Salizylsäuremethyläther	Phenylmagnesiumbromid	o-Oxytriphenylkarbinol	A. Baeyer, Ann. **354**, 152 [1907]
Methylsalizylsäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	o-Anisyldiphenylkarbinol	Ebenda
m-Oxybenzoesäureäthylester	Phenylmagnesiumbromid	m-Oxytriphenylkarbinol	Ebenda
Methyl-m-oxybenzoesäuremethylester	Phenylmagnesiumbromid	m-Anisyldiphenylkarbinol	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
1 Mol. m-Dimethylamidobenzoesäuremethylester	1½ Mol. Phenylmagnesiumbromid	m-Dimethylamidotriphenylkarbinol	A. Baeyer, Ann. **354**, 152 [1907]
2,4'-Dioxybenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	p-o'-Dioxytriphenylkarbinol	Ebenda
p-m'-Dioxybenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	p-m'-Dioxytriphenylkarbinol	Ebenda
Benzoesäuremethylester und o-Jodanisol	Phenylmagnesiumbromid	o-o'-Dianisylphenylkarbinol	Ebenda
m-m'-Dioxybenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	m-m'-Dioxytriphenylkarbinol	Ebenda
Benzoesäuremethylester und m-Jodanisol	Phenylmagnesiumbromid	m-m'-Dianisylphenylkarbinol	Ebenda
Dimethyl-p-amidobenzophenon	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Tetramethyl-di-p,o'-amidotriphenylkarbinol	Ebenda
Tetramethyl-m,p-diamidobenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	Tetramethyl-p,m'-diamidotriphenylkarbinol	Ebenda
Benzoesäureester	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Tetramethyl-o,o'-diamidotriphenylkarbinol	Ebenda
Dimethyl-m-amidobenzophenon	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Tetramethyl-o,m'-diamidotriphenylkarbinol	Ebenda
m,m'-Tetramethyldiamidobenzophenon	Phenylmagnesiumbromid	Tetramethyl-m,m'-diamidotriphenylkarbinol	Ebenda
1 Mol. Dimethyl-p-amidobenzoesäuremethylester	3 Mol. o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Hexamethyl-p,o',o''-triamidotriphenylkarbinol	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Tetramethyldi-m,m-amidobenzophenon	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Hexamethyl-p,o',m''-triamidotriphenylkarbinol	A. Baeyer, Ann. **354**, 152 [1907]
o,'o-Tetramethyldiamidobenzophenon	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Hexamethyl-o,o',o'-triamidotriphenylkarbinol	Ebenda
Dimethyl-m-amidobenzoesäuremethylester	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Hexamethyl-o,o',m''-triamidotriphenylkarbinol	Ebenda
Tetramethyldi-m,m-amidobenzophenon	o-Dimethylamidophenylmagnesiumjodid	Hexamethyl-o,m',m''-triamidotriphenylkarbinol	Ebenda
Chlorisobutyraldehyd sowie von Amylenchlorhydrin	Methylmagnesiumbromid	Dimethylisopropylkarbinol	L. Henry, Ch. Z. **1907** II, 445
Tetramethylmonochlorhydrin	Methylmagnesiumbromid	Pentamethyläthanol	Ebenda
Essigester	der Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5	Methylzyklohexanol $CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}(OH)\\CH_3\end{matrix}$	Grignard u. Vignon Ch. Z. **1907** II, 681
Diacetyl	der Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5	Dimethylzykloheptandiol	Ebenda
Butylenoxyd	Methylmagnesiumbromid	Dimethyläthylkarbinol	L. Henry, Ch. Z. **1907** II, 1320
Propylenoxyd	Aethylmagnesiumbromid	Methyl-n-propylkarbinol	Ebenda
Hexahydrobenzoesäureäthylester	Methylmagnesiumjodid	Dimethyl-zyklohexylkarbinol $C_6H_{11}.C(OH)(CH_3)_2$	Hell u. Schaal, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4162 [1907]
Hexahydrobenzoesäureäthylester	Aethylmagnesiumbromid	Diäthyl-zyklohexylkarbinol $C_6H_{11}.C(OH)(C_2H_5)_2$	Ebenda

Die Kombination von	mit	führte zum	Literaturangaben
Hexahydrobenzoesäureäthylester	Phenylmagnesiumbromid	Diphenyl-zyklohexylkarbinol (Hexahydro-triphenylkarbinol) $C_6H_{11}.C(OH)(C_6H_5)_2$	Hell u. Schaal, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4162 [1907]; Schmidlin u. v. Escher, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 447 [1908]
Diacetonamin	Methylmagnesiumjodid	2,4-Dimethyl-2-amidopentanol-(4) $(CH_3)_2C(NH_2).CH_2.C(OH)(CH_3)_2$	M. Kohn, Ch. Z. **1907** II, 2034
Diphenylketen $(C_6H_5)_2C{=}C{=}O$	Phenylmagnesiumbromid	Triphenylvinylalkohol $(C_6H_5)_2C{=}C(OH)C_6H_5$	Staudinger, Ann. **356**, 70 [1907]
Zimtsäuremethylester	Methylmagnesiumjodid	Dimethylstyrilkarbinol $C_6H_5CH{:}CHC(OH)(CH_3)_2$	Kohler u. Heritage, Ch. Z. **1905** I, 521
Phenylzimtsäuremethylester	Methylmagnesiumjodid	Diphenylmethylbutenol $C_6H_5CH{:}C(C_6H_5)C(CH_3)_2OH$	Ebenda 825
Aethylidenaceton	Methylmagnesiumjodid	Methyl-4-pentenol-2,4 $CH_3.CH{:}CH.C(CH_3)(OH).CH_3$	Gry, Ch. Z. **1908** I, 1677

Glykole und Ketonalkohole.

Paal[1]) und Weidenkaff erhielten aus Diäthylaminoessigester und Phenylmagnesiumbromid das *Diäthylaminomethyl-diphenyl-karbinol* und in analoger Weise aus Glykolsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid das *1,1-Diphenyläthylenglykol* $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2OH$:

$$HO.CH_2.COOC_2H_5 + 2\,C_6H_5MgBr$$
$$= HO.CH_2.C(C_6H_5)_2OMgBr + C_2H_5OMgBr.$$

Auch der Ester einer Aminodikarbonsäure, nämlich der inaktiven Asparaginsäure, wurde von ihnen auf sein Verhalten bei der Grignardschen Reaktion geprüft[2]). Er ergab mit Phenylmagnesiumbromid das *r-1,1,4,4-Tetraphenyl-2-aminobutan-1,4-diol* (Tetraphenylamino-butylenglykol) $HO.(C_6H_5)_2{:}C.CH(NH_2).CH_2.C(C_6H_5)_2.OH$ entsprechend der Gleichung:

$$C_2H_5OOC.CH(NH_2).CH_2.COOC_2H_5 + 4\,C_6H_5MgBr$$
$$= BrMgO.(C_6H_5)_2C.CH(NH_2).CH_2.C(C_6H_5)_2.OMgBr + 2\,C_2H_5OMgBr.$$

[1]) C. Paal und E. Weidenkaff, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 810 u. 2062 [1906].
[2]) Ebenda 4344.

A. Slawjanow[1]) schließt aus einer größeren Versuchsreihe, daß man, unter Verwendung von verschiedenen Magnesiumhalogenalkylen und disubstituierten Acetessig- oder Malonestern, die Möglichkeit hat, in leichter Weise β-*Oxysäuren* und *ditertiäre* β-*Propylenglykole* mit verschiedenen Radikalen darzustellen. Diese letzteren zerfallen leicht unter dem Einfluß von Säuren und können als Ausgangsmaterial zur Darstellung von verschiedenartigen, vielfach substituierten Aethylenkohlenwasserstoffen und von Ketonen benützt werden.

So erhält man aus Dimethylacetessigester und auch aus Dimethylmalonsäureester mit Methylmagnesiumjodid *Tetramethyläthylenmilchsäure* und *Hexamethyltrimethylenglykol* etwa nach den folgenden Reaktionsbildern:

I. $CH_3.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 + CH_3MgJ \rightarrow$
$(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.COOC_2H_5$.

II. $CH_3.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 + 3CH_3MgJ \rightarrow$
$(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3)_2$.

I. $C_2H_5OOC.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 + 2CH_3MgJ \rightarrow$
$(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.COOC_2H_5$.

II. $C_2H_5OOC.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 + 4CH_3MgJ \rightarrow$
$(CH_3)_2C(OH).C(CH_3)_2.C(OH)(CH_3)_2$.

Die Synthese des asymmetrischen *Diphenyläthylenglykols*, die Paal und Weidenkaff mit Hilfe von Glykolsäureester und Brombenzolmagnesium realisiert haben, läßt sich in einfacher Weise auch mit Hilfe von Benzoylkarbinol bewerkstelligen[2]):

$$C_6H_5.CO.CH_2OH + 2C_6H_5MgBr \rightarrow (C_6H_5)_2C(OH).CH_2OH.$$

Das *racem. 1,1-Diphenyl-glyzerin* (1,1-Diphenyl-propan-1,2,3-triol) $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH$ läßt sich mit guter Ausbeute darstellen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf racem.-Glyzerinsäureester[3]):

$$CH_2(OH).CH(OH).COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr$$
$$= CH_2(OH).CH(OH).C\begin{cases} C_6H_5 \\ OMgBr \\ C_6H_5 \end{cases} + CH_3O.MgBr.$$

[1]) A. Slawjanow, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 140; Ch. Z. **1907 II**, 134.
[2]) Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2990 [1906].
[3]) Paal und Zahn, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1819 [1907].

Beim Zersetzen mit verdünnten Säuren erhält man aus der Magnesiumverbindung das gut kristallisierende Diphenylglyzerin vom Schmelzpunkt 157—158°.

Das *Bernsteinsäurepinakon* $(CH_3)_2C(OH).(CH_2)_2.C(OH)(CH_3)_2$ entsteht bei der Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf Lävulinsäureester [1]).

Die Reaktion zwischen Aldol (1 Molekül) und Organomagnesiumverbindungen (2 Moleküle) führt zu den entsprechenden Glykolen, und zwar wurde sie von Franke und Kohn [2]) am Formisobutyraldol, Acetaldol und Propionaldol studiert. So z. B. entsteht aus ersterem und Methylmagnesiumjodid das *2,2-Dimethylbutan-1,3-diol*

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} CH_2OH \\ CH(OH).CH_3. \end{matrix}$$

Buttersäurelakton reagiert auf eine ätherische Methylmagnesiumjodidlösung unter Bildung von *unsymmetrischem Dimethylbernsteinsäureglykol* [3]), $(CH_3)_2C(OH).CH_2.CH_2.CH_2OH$ (farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 222° bei 774 mm Druck).

Franke und Kohn haben auch ihre Studien über die Darstellung von Glykolen aus Ketonalkoholen durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen fortgesetzt [4]). Die Einwirkung von 2 Molekülen Methylmagnesiumjodid auf Diacetonalkohol führt zum *2,4-Dimethylpentandiol-2,4* (I).

I. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).CH_2.\overset{\diagup CH_3}{\underset{\diagdown CH_3}{C(OH)}}.$ II. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).(CH_2)_2.CH_2OH.$

III. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(OH).(CH_2)_3.CH_2OH.$

Acetopropylalkohol $CH_3CO.(CH_2)_2.CH_2.OH$ gibt mit Methylmagnesiumjodid das *2-Methylpentandiol-2,5* (II), Acetobutylalkohol das *2-Methylhexandiol-2,6* (III).

Daß die Organomagnesiumverbindungen reduzierende Wirkungen ausüben können, wurde in den letzten Jahren von verschiedenen Forschern konstatiert. So hat Letelier [5]) gefunden, daß

---

[1]) L. Henry, Compt. rend. **143**, 496; Ch. Z. **1906 II**, 1639.
[2]) A. Franke und M. Kohn, Monatsh. f. Chem. **27**, 1097 [1906].
[3]) L. Henry, Compt. rend. **143**, 1221; Ch. Z. **1907 I**, 708.
[4]) A. Franke und M. Kohn, Monatsh. f. Chem. **28**, 997 [1907].
[5]) Letelier, Compt. rend. **146**, 343; Ch. Z. **1908 I**, 1378.

bei Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Oxypivalinsäureäthylester

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$$

bei 0° das Glykol

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.C(OH)(C_2H_5)_2$$

(weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 19°) neben einem zweiten Glykol von der Formel

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CHOH.C_2H_5$$

(weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 59°) auftritt. Letzteres entsteht durch Reduktion des korrespondierenden Ketons unter dem Einfluß der Organometallverbindung, wobei sich gleichzeitig Aethylen entwickelt.

Weitere Synthesen von Glykolen sollen noch im nachfolgenden Kapitel besprochen werden.

III.

Synthesen von Aethern.

Das ältere, auf der Reaktion

$$RO(CH_2)_nMgX + XCH_2OR' = MgX_2 + RO(CH_2)_{n+1}OR'$$

beruhende Verfahren läßt sich nach Hamonet[1]) wie folgt abkürzen: Bei Einwirkung eines Ameisensäureesters an Stelle des Halogenmethyläthers auf das Magnesiumderivat $RO(CH_2)_nMgX$ und Zersetzung des Reaktionsproduktes durch Wasser entsteht ein *symmetrischer Glyzerindiäther* $RO(CH_2)_nCHOH(CH_2)_nOR$. Letzterer liefert mit Phosphortrichlorid den chlorierten Diäther $RO(CH_2)_nCHCl(CH_2)_nOR$, welcher $(2n + 1)$C-Atome enthält, wenn der Halogenpolymethylenäther n C-Atome enthalten hat. Diese Synthese ist bei dem *Heptantriol-1,4,7-dimethylin* und *Dimethoxychlorheptan*

$$CH_3O.(CH_2)_3.CHCl.(CH_2)_3.OCH_3$$

durchgeführt worden.

Monochlormethyläther reagiert energisch mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von *Methylbenzyläther* $CH_3.O.CH_2C_6H_5$. Mit Bornylmagnesiumbromid verläuft die Reaktion in demselben Sinne,

[1]) J. Hamonet, Compt. rend. **144**, 1217; Ch. Z. **1907 II**, 385. Mit Hilfe des Allylmagnesiumbromids gelingt es, die Methyläther des Allylkarbinols, Brom-1- und Brom-2-butenols-4 und Butin-1-ols-4 darzustellen. Man vergl. Lespieau, Compt. rend. **144**, 1161; Ch. Z. **1907 II**, 385.

doch ist die Ausbeute an gemischtem Aether $CH_3.O.CH_2.C_{10}H_7$ nur gering [1]).

Für die *Gewinnung der Halohydrinäther* zeigte sich nach Untersuchungen von Houben und Führer [2]) die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf asymmetrischen Dichloräther geeignet. Dabei wird das α-ständige Chloratom durch Alkyl oder Aryl substituiert, je nach der Wahl der Magnesiumverbindung, das β-ständige bleibt unangegriffen:

$$C_2H_5O.CHCl.CH_2Cl + RMgHlg = C_2H_5O.CH(R).CH_2Cl + ClMgHlg.$$

Eine ganze Reihe von Halohydrinäthern läßt sich auf diese Weise ziemlich glatt gewinnen, naturgemäß aber nur die Chlorverbindungen. Da diese beim Kochen mit alkoholischer Jodnatriumlösung das Chloratom gegen Jod austauschen, ist damit auch eine Methode zur Gewinnung der Jodhydrinäther gegeben.

Es wurden so von den genannten Forschern dargestellt:

Aethyl-glykolchlorhydrinäther, $CH_2Cl.CH(C_2H_5).OC_2H_5$
Isobutyl-glykolchlorhydrinäther, $CH_2Cl.CH(C_4H_9).OC_2H_5$
Isoamyl-glykolchlorhydrinäther, $CH_2Cl.CH(C_5H_{11}).OC_2H_5$
Phenyl-glykolchlorhydrinäther, $CH_2Cl.CH(C_6H_5).OC_2H_5$.

Béhal und Tiffeneau stellten verschiedene *Phenoläther* dar, indem sie Alkylmagnesiumhaloide auf Alkyloxybenzaldehyde einwirken ließen [3]).

R. Fabinyi und T. Széki [4]) haben gezeigt, daß bei Einwirkung von Phenylmagnesiumjodid, Aethyl- und Methylmagnesiumjodid auf Asarylaldehyd die Reaktion merkwürdigerweise nicht normal verläuft. Es bilden sich hierbei nicht die erwarteten Alkohole, sondern ätherartige Verbindungen, welche, wie es auch Klages bei der Darstellung des Anethols beobachtet hat, aus 2 Molekülen der Karbinole durch Wasserabspaltung entstehen. Der Verlauf der Reaktion kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$(CH_3O)_3C_6H_2.CHO + R.MgJ = (CH_3O)_3C_6H_2.CH(OMgJ).R.$$

$$(CH_3O)_3C_6H_2.CH(OMgJ).R + H_2O = (CH_3O)_3C_6H_2.CH(OH).R + MgJ(OH).$$

---

[1]) A. Reychler, Bull. Soc. Chim. Belg. **22**, 19; Ch. Z. **1908 I**, 716.
[2]) J. Houben und K. Führer, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 4990 [1908].
[3]) A. Béhal und M. Tiffeneau, Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 301, 310, 314; Ch. Z. **1908 I**, 1624.
[4]) R. Fabinyi und T. Széki, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1218 [1906].

$$\begin{matrix}(CH_3O)_3C_6H_2.CH(OH).R \\ (CH_3O)_3C_6H_2.CH(OH).R\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}(CH_3O)_3C_6H_2.CH.R \\ >O \\ (CH_3O)_3C_6H_2.CH.R.\end{matrix}$$

Der anomale Reaktionsverlauf dürfte wohl im Zusammenhang stehen mit der Fähigkeit des Asarylkomplexes, leicht zur Bildung von dimeren Verbindungen Veranlassung zu geben.

Beim Eintragen von p-Dimethylaminobenzoylbenzoesäuremethylester in die ätherische Lösung eines großen Ueberschusses von Phenylmagnesiumbromid und Zersetzen der entstehenden komplexen Magnesiumverbindung erhält man in guter Ausbeute *p-Dimethylaminotriphenyloxydihydrobenzofurfuran*[1])

$$\begin{matrix}C_6H_5.C.C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4<>O \\ H.C.OH.\end{matrix}$$

IV.

Synthesen von Aldehyden und Ketonen.

Wegen des engen Anschlusses an die vorstehenden Ausführungen über Synthese von Glykolen sei hier zunächst einer Arbeit von R. Störmer[2]) und seinen Schülern gedacht. Der Gedanke, der sie leitete, war der, Phenoxy- und Aethoxyessigester mit Organomagnesiumverbindungen in Glykoläther zu verwandeln und nach ihrer Verseifung durch Wasserabspaltung aus den gewonnenen Glykolen die Aldehyde darzustellen. Beide Ester geben in guter Ausbeute die gewünschten Glykoläther, aber die Ueberführung in die Aldehyde verläuft sehr ungleich. Die Phenyläther, z. B. $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.OC_6H_5$ (aus Phenoxyessigester und Phenylmagnesiumbromid), geben beim Kochen mit 20%iger Schwefelsäure kaum Spuren des Aldehyds, die Aethyläther dagegen, z. B.

$$(C_2H_5)_2C(OH).CH_2.OC_2H_5,$$

diesen sehr leicht in beträchtlichen Mengen. Aus dem Phenoxymethyldiphenylkarbinol erhält man durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck ein Gemisch der beiden Verbindungen

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.OC_2H_5 \quad \text{und} \quad (C_6H_5)_2C(OH).CH_2OH,$$

---

[1]) J. Pérard, Compt. rend. **143**, 237; Ch. Z. **1906 II**, 882.

[2]) R. Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2288 [1906].

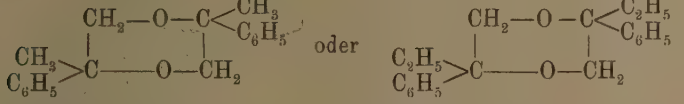
aus denen durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure *Diphenylacetaldehyd* $(C_6H_5)_2CH.CHO$ leicht gewonnen werden kann.

Aus Magnesium-p-bromtoluol und Phenoxyessigester erhält man durch Wasserabspaltung aus dem primär entstehenden Karbinol das Di-p-tolylphenoxyäthylen $(C_7H_7)_2C:CH.OC_6H_5$. Ersetzt man hierin durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter Druck die Phenoxy- durch die Aethoxygruppe, so kann aus dem entstandenen Aethoxydi-p-tolyläthylen durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure leicht der *Ditolylacetaldehyd* erhalten werden.

Analog dem Diphenyläthylenglykol (s. S. 393) lassen sich eine Reihe von Alkylaryläthylenglykolen gewinnen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren die zugehörigen, zum Teil sonst nur schwer zugänglichen Aldehyde liefern, so z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO, \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO.$$

Bei der Einwirkung von aliphatischen Organomagnesiumverbindungen auf Benzoylkarbinol entstehen bimolekulare Oxyde, wie



Diese Oxyde lassen sich durch Erhitzen mit sehr schwach saurem Wasser auf 180° fast glatt in die zugehörigen Aldehyde umwandeln:

$$\left(\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!CH_2O.\right)_2 \quad = \quad 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHO.$$

Durch Einwirkung von Arylmagnesiumbromid auf Milchsäureester entstehen *Propylenglykole*, die zum Teil schon bei der Zersetzung der Magnesiumverbindungen sofort in die *Diarylacetone* übergehen.

Wir haben früher dargelegt, daß Ameisensäureester und einige Abkömmlinge desselben, wie Bromoform, Jodoform, Orthoameisensäureester, disubstituierte Formamide und Isonitrile mit Organomagnesiumverbindungen Aldehyde liefern. G. W. Monier-Williams[1]) konnte feststellen, daß Aethoxymethylenanilin $C_6H_5.N:CH.OC_2H_5$ mit Organomagnesiumverbindungen die Anhydroverbindungen von Anilin mit den betreffenden Aldehyden liefert, aus denen sich

[1]) G. W. Monier-Williams, Proc. Chem. Soc. **22**, 22; Journ. Chem. Soc. **89**, 273; Ch. Z. **1906 I**, 1487.

letztere leicht gewinnen lassen. Die Ausbeuten sind hier häufig viel besser als bei den früheren Methoden:

$$C_6H_5N{:}CH.OC_2H_5 + JMgX = JMgOC_2H_5 + X.CH{:}NC_6H_5.$$

Auf diese Weise wurden *Benzaldehyd, o-Tolylaldehyd,* α- und β-*Naphtaldehyd* dargestellt.

In einer Patentschrift der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.[1]) wird mitgeteilt, daß sich aus Ameisensäureester und Organomagnesiumsalzen Aldehyde bilden, wenn man 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl auf mindestens 2 Moleküle Ameisensäureester einwirken läßt.

$$Mg<^{Br}_{C_6H_5} + H.C<^{O}_{OC_2H_5} \rightarrow H.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}<^{OMgBr}_{OC_2H_5} \rightarrow$$

$$H.\underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}<^{OH}_{OC_2H_5} \rightarrow H.C<^{O}_{C_6H_5}.$$

Es wurden so dargestellt *Propionaldehyd* (aus $C_2H_5MgJ + HCO.OC_2H_5$), *Isobutylacetaldehyd*, $(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2.CHO$, *Benzaldehyd* und *Phenylacetaldehyd.*

Die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf die in Aether löslichen komplexen Salze aus Ameisensäure und Organomagnesiumverbindungen wurde von verschiedenen Seiten studiert[2]). So erhielt J. Houben sowohl bei Einwirkung von Kupferformiat als auch von durch Aether verdünnter Ameisensäure oder von Chlormagnesiumformiat auf die Lösung von Benzylmagnesiumchlorid den *Phenylacetaldehyd.*

$$2C_7H_7MgCl + 2CuOCHO = 2C_7H_7CH(OCu)(OMgCl) =$$
$$2C_6H_5.CH_2.CHO + Cu_2O + MgO + MgCl_2.$$

Ebenso bildet sich aus n-Propylchlorid mit durch Aether verdünnter Ameisensäure der *n-Butylaldehyd.*

Die Synthese aromatischer Aldehyde mittels der Organomagnesiumverbindungen kann nach Gattermann[3]) in zweierlei Weise durchgeführt werden. Läßt man auf Organomagnesiumverbindungen a) einen Ueberschuß von Ameisensäureester einwirken, so wird die

[1]) D.R.P. Nr. 157573; Ch. Z. **1905 I**, 309.

[2]) Grignard, Bull. Soc. Chim. [3] **31**, 751; Zelinsky, Chem. Ztg. **28**, 303 [1904]; Houben, Chem. Ztg. **29**, 667 [1905].

[3]) Gattermann, Ann. d. Chem. **347**, 347 [1906].

Mg-Halogengruppe durch die Aldehydgruppe ersetzt, wobei in letzter Linie sich folgende Reaktion vollzieht:

$$C_{10}H_7.Mg.Br + H.CO.OC_2H_5 = C_{10}H_7.CHO + Mg\begin{matrix}Br\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

An Stelle des Ameisensäureesters kann man, wie schon auf S. 399 angedeutet ist, zu diesem Zwecke auch b) Aethoxymethylenanilin verwenden, wobei in erster Linie die Kondensationsprodukte der Aldehyde mit Anilin entstehen, die beim Erhitzen mit verdünnten Säuren leicht in Aldehyd und Anilin gespalten werden, z. B.:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\MgBr\end{matrix} + C\begin{matrix}H\\=NC_6H_5\\OC_2H_5\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH=NC_6H_5\end{matrix} + Mg\begin{matrix}Br\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CH=N.C_6H_5\end{matrix} + H_2O = C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CHO\end{matrix} + C_6H_5NH_2.$$

Auch die Umwandlung von Karbonsäuren in ihre Aldehyde scheint sich durch Anwendung der Organomagnesiumverbindungen ermöglichen zu lassen [1]).

Bei den aus den Säuren erhältlichen Imidchloriden reagiert nämlich das Chloratom mit Magnesium. Durch Zersetzung der Magnesiumverbindungen mit Wasser erhält man Schiffsche Basen, die sich leicht in Aldehyde spalten lassen; mit Säuren kann man aus ihnen direkt Aldehyde erhalten:

$$R.C\begin{matrix}N.C_6H_5\\Cl\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}N.C_6H_5\\MgCl\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}N.C_6H_5\\H\end{matrix}$$

$$\longrightarrow R.C\begin{matrix}O\\H\end{matrix} + H_2N.C_6H_5.$$

Die Reaktion ist wegen der Unbeständigkeit der meisten aliphatischen Schiffschen Basen von beschränkter Bedeutung. Durchgeführt wurde sie bis jetzt nur bei dem Benzanilid-imidchlorid.

Die Nitriloxyde liefern mit Alkylmagnesiumsalzen Ketoxime:

$$R.C{=}N\begin{matrix}\diagup\\O\end{matrix} + R'.MgHlg \longrightarrow R.C\begin{matrix}=N.OMgHlg\\R'\end{matrix} \longrightarrow R.C\begin{matrix}=NOH\\R'\end{matrix}.$$

Außerdem können hierbei auch Nitrile und Ketone gewonnen werden; es beruht das darauf, daß die Organomagnesiumverbindungen

[1]) Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2217 [1908].

zum Teil auch reduzierend wirken, worauf dann eine gewisse Menge der so entstehenden Nitrile in der von Blaise angegebenen Weise mit dem Alkylmagnesiumsalz Keton und Ammoniak bildet. Aus Benzonitriloxyd und CH_3MgJ erhält man z. B. *Acetophenonoxim* neben *Acetophenon* und Benzonitril. Analog entsteht aus Benzonitriloxyd und C_2H_5MgJ *Propiophenon* und dessen Oxim, während mit C_6H_5MgBr *Benzophenonoxim* sich bildet [1]).

Ungesättigte azyklische Ketone bilden sich bei der Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf den Semiorthooxalsäureester und den β-Aethoxykrotonsäureester. Im ersteren Falle spielt sich die Reaktion im erwarteten Sinne ab:

$$C_2H_5OOC.C(OC_2H_5)_3 \longrightarrow (R.CH_2)_2C(OH).C(OC_2H_5)_2.CH_2.R \longrightarrow (R.CH_2)_2C(OH).CO.CH_2R \longrightarrow R.CH:C(CH_2.R).CO.CH_2R,$$

doch sind 5 Moleküle der Organomagnesiumverbindung erforderlich. Im zweiten Falle verläuft die Reaktion in anomaler Weise, indem nur ein Molekül der Organomagnesiumverbindung auf die Estergruppe reagiert und diese in eine Ketongruppe verwandelt, während ein zweites Molekül die Aethoxylgruppe gegen eine Alkylgruppe ersetzt [2]):

$$CH_3.C(OC_2H_5):CH.COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3.CR:CH.CO.R.$$

E. P. Kohler [3]) hat gezeigt, daß α,β-ungesättigte Ketone mit Organomagnesiumverbindungen entweder entsprechend der Gleichung I (1,2-Addition) unter Bildung eines ungesättigten Alkohols oder entsprechend der Gleichung II (1,4-Addition) unter Bildung eines gesättigten Ketons reagieren können:

I. $C_6H_5CH:CHCOCH_3 + RMgX = C_6H_5CH:CHC(R)(CH_3)OMgX \longrightarrow C_6H_5CH:CH(R)(CH_3)OH.$

II. $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5 + RMgX = C_6H_5CH(R)CH:C(C_6H_5)OMgX \longrightarrow C_6H_5CH(R)CH_2COC_6H_5.$

Der Reaktionsverlauf hängt ab von der Art der ungesättigten Verbindung, der Zahl und Anordnung der Kohlenwasserstoffreste, dem Charakter des Magnesiumderivats und auch von der Temperatur, der Konzentration und dem Lösungsmittel.

Die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Cinchoninsäureäthylester gibt neben dem *Chinolyl-diphenyl-karbinol* auch das *Chinolyl-phenyl-keton* [4]). Letztere Verbindung hat die γ-Chinolyl-keton-Gruppe mit dem neuerdings von Rabe durch Oxydation des Cinchonins gewonnenen Cinchoninon gemein:

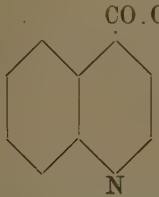
---

[1]) H. Wieland, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1667 [1907].

[2]) E. Blaise und M. Maire, Compt. rend. **145**, 73; Ch. Z. **1907 II**, 891.

[3]) E. P. Kohler, Amer. Chem. Journ. **37**, 369; **38**, 511; Ch. Z. **1907 I**, 1538; **1908 I**, 225.

[4]) P. Remfry und H. Decker, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1007 [1908].



γ-Chinolyl-phenyl-keton, Schmp. 294°

Cinchoninon.

L. Tschugaeff hat zum Aufbau der α-Diketone die Organomagnesiumverbindungen mit dem Oxalsäurerest .CO.CO. in der Form der von v. Pechmann entdeckten Verbindung

$$\begin{array}{l} CO.N.C_6H_5 \\ | \quad >C:CH_2 \\ CO.N.C_6H_5 \end{array}$$

in Reaktion gebracht. Die letztere, von ihrem Entdecker als Vinylidenoxanilid bezeichnet, läßt sich leicht durch Kochen von Oxanilid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid darstellen. Die Synthese wurde bisher von Tschugaeff mit $CH_3.MgJ$ und $C_2H_5.MgBr$ durchgeführt, und er erhielt die entsprechenden Diketone, das *Diacetyl* und das *Dipropionyl* [1]).

Bei der Kondensation des Acetonitrils mit dem Magnesiumderivat des Hexahydrobenzylchlorids, -bromids oder -jodids bildet sich an Stelle des erwarteten Ketons, des Cyklohexylacetons, als Hauptprodukt der Reaktion Methylcyklohexan. Auch weitere Kondensationen, bei denen das Keton hätte entstehen sollen, verliefen in anderer Richtung. Das einzige Verfahren, welches das Cyklohexylaceton in mäßiger Ausbeute lieferte, bestand in der Kondensation des Hexahydrobenzylmagnesiumjodids mit Acetaldehyd und Oxydation des entstehenden sekundären Alkohols durch Chromsäuregemisch [2]):

$$C_6H_{11}.CH_2MgJ + CH_3CHO = C_6H_{11}.CH(CH_3).OMgJ$$
$$C_6H_{11}.CH_2.CHOH.CH_3 + O = C_6H_{11}.CH_2.CO.CH_3 + H_2O.$$

V.

Synthesen von Karbonsäuren, Thiokarbonsäuren und ihren Abkömmlingen.

Als ein Nachtrag der bekannten Reaktion von Grignard zur Gewinnung von Karbonsäuren ist die von Tschitschibabin mit-

[1]) L. Tschugaeff, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 186 [1907].
[2]) P. Freundler, Compt. rend. **142**, 343; Ch. Z. **1906 I**, 934.

geteilte Darstellungsweise von Säureestern aufzufassen[1]). Sie besteht in der Einwirkung von neutralem Kohlensäureester auf magnesiumorganische Verbindungen, welche in der Hauptsache nach folgenden Gleichungen verläuft:

$$RMgHlg + CO(OC_2H_5)_2 = RC\begin{matrix}OMgHlg\\(OC_2H_5)_2\end{matrix}.$$

$$RC\begin{matrix}OMgHlg\\(OC_2H_5)_2\end{matrix} + H_2O = R.COOC_2H_5 + C_2H_5.OH + MgHlgOH.$$

Bis jetzt wurde die Reaktion in folgenden drei Fällen untersucht: Einwirkung von Kohlensäureester auf Magnesiumbromisoamyl, Magnesiumbromphenyl und Magnesiumchlorzyklohexyl, die zu *Isokapronsäureester*, bezw. *Benzoesäureester* und *Hexahydrobenzoesäureester* führte.

Bei der Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den Orthokohlensäureester entstehen unter gewissen Bedingungen *Orthoester* nach der Gleichung:

$$C(OC_2H_5)_4 + MgRHlg = RC(OC_2H_5)_3 + MgHlg(OC_2H_5).$$

Vielleicht werden durch diese Reaktion Repräsentanten dieser Klasse, die bis jetzt, mit Ausnahme von Orthoameisensäureester, sehr schwer zu beschaffen waren, verhältnismäßig leicht zugänglich.

Hervorzuheben ist, daß J. Schmidlin durch Einwirkung trockener Kohlensäure auf Magnesium-triphenylmethylchlorid und Zersetzen der komplexen Magnesiumverbindung mit Wasser und Salzsäure in fast quantitativer Ausbeute und in reinem Zustande *Triphenylessigsäure* vom Schmelzpunkt 264—265° erhielt[2]). Die Säure kann auf diesem Wege nunmehr leicht und schnell in beliebigen Quantitäten dargestellt werden, während bis jetzt nur umständliche und ganz geringe Ausbeuten liefernde Verfahren zu Gebote standen.

Die Zyklopentankarbonsäure, die bisher nur sehr schwer zugänglich war, konnte Zelinsky[3]) neuerdings leicht gewinnen aus Chlorzyklopentan mittels der Magnesiumverbindung und Kohlensäure. Chlorzyklopentan (Siedepunkt 114,5—115°), das bisher unbekannt war, wurde von ihm aus synthetischem Zyklopentanol durch Einwirkung von gesättigter Salzsäure bei 110° erhalten.

In der Hoffnung, aus Trimethylenbromid nach der be-

[1]) A. E. Tschitschibabin, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 561 [1905].
[2]) J. Schmidlin, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 628 [1906].
[3]) Zelinsky, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2627 [1908].

kannten Methode mittels Magnesium und Kohlensäure Glutarsäure synthetisieren zu können, ließen Zelinsky[1]) und Gutt auf dasselbe zunächst Magnesium einwirken, wobei sich *Trimethylen* entwickelte. Nach darauffolgendem Einleiten von trockenem Kohlensäuregas und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Wasser resultierte nicht die gesuchte Glutarsäure, sondern *Korksäure* vom Schmelzpunkt 140°. Die Reaktion verläuft nach folgendem Schema, indem man als bewiesen ansehen darf, daß als intermediäres Produkt Hexamethylen-1,6-dimagnesiumbromid entsteht:

$$\begin{matrix}BrCH_2.CH_2.CH_2Br\\BrCH_2.CH_2.CH_2Br\end{matrix} + 3\,Mg \longrightarrow \begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.MgBr\\CH_2.CH_2.CH_2.MgBr\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_2.COOH\\CH_2.CH_2.CH_2.COOH.\end{matrix}$$

Die Ausbeute an Korksäure läßt viel zu wünschen übrig, da die Reaktion vorherrschend im Sinne der Trimethylenbildung verläuft.

Grignard und Vignon[2]) haben festgestellt, daß das Dibrompentan in Gegenwart von wasserfreiem Aether leicht mit Magnesium reagiert unter Bildung einer Dimagnesiumverbindung. Leitet man trockenes Kohlendioxyd in die Reaktionsflüssigkeit und zersetzt die Masse durch Eis, so erhält man als Hauptprodukt Zyklohexanon neben *Pimelinsäure* und etwas *Dekamethylendikarbonsäure* (Schmelzpunkt 124—125°). Die Reaktion verläuft also in folgendem Sinne:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.MgBr\\CH_2.CH_2.MgBr\end{matrix} + CO_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}OMgBr\\OMgBr\end{matrix} \rightarrow C_6H_{10}O + MgBr_2 + MgO.$$

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.MgBr\\CH_2.CH_2.MgBr\end{matrix} + 2CO_2 = CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2.COOMgBr\\CH_2.CH_2.COOMgBr.\end{matrix}$$

Die Dekamethylendikarbonsäure entsteht zufolge einer Verdopplung des Moleküls:

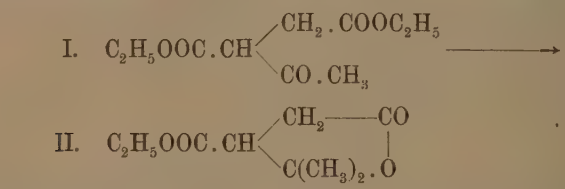
$$2\,BrCH_2.(CH_2)_3.CH_2Br + 3\,Mg =$$
$$BrMgCH_2.(CH_2)_3.CH_2.CH_2.(CH_2)_3.CH_2MgBr.$$

J. Gutt[3]) hat nachfolgende *hexahydroaromatische Karbonsäuren* dargestellt durch Einwirkung von Magnesium und Kohlendioxyd auf die entsprechenden Halogenverbindungen: Hexahydro-m-toluylsäure vom Sdp. 132,5° bei 15 mm Druck, Hexahydro-o-toluylsäure vom

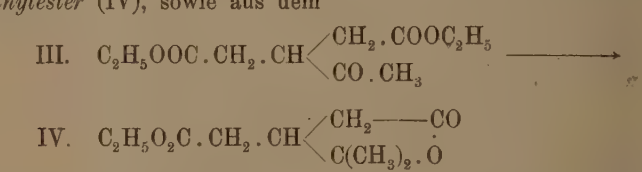
[1]) N. Zelinsky und J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3049 [1907].
[2]) Grignard und Vignon, Compt. rend. **144**, 358; Ch. Z. **1907 II**, 681.
[3]) J. Gutt, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2061 [1907].

Sdp. 125° bei 12,5 mm Druck oder 239—240° (740 mm) und vom Schmp. ca. 50°, Hexahydro-p-toluylsäure vom Sdp. 135° bei 16 mm und vom Schmp. 107—108°, Hexahydrophenyl-essigsäure vom Sdp. 134—135° (15 mm) und 245—246° (746 mm), Schmp. 32—33°, 1-Methyl-zyklohexan-karbonsäure-1 vom Sdp. 137—138° (24 mm) und Schmp. 38—39°.

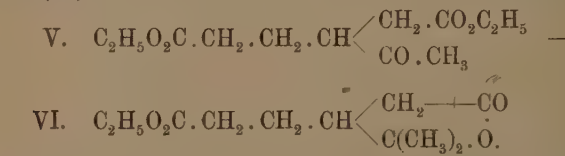
Ferner sind Organomagnesiumverbindungen von Simonsen[1]) zur Synthese von Karbonsäuren benützt worden. Durch Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Acetylbernsteinsäureester (I) erhielt er *Terebinsäureäthylester* (II). In analoger Weise entsteht aus



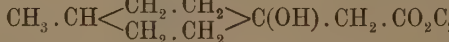
β-Acetylglutarsäureester (III) und Magnesiummethyljodid der *Terpenylsäureäthylester* (IV), sowie aus dem



β-Acetyladipinsäureester (V) und Magnesiummethyljodid *Homoterpenylsäureester* (VI)



Zu erwähnen ist ferner, daß Marckwald[2]) und Meth aus 1-Methyl-zyklohexanon-4 durch Kombination mit der äquimolekularen Menge Jodessigester oder Bromessigester und Magnesium die beiden *cis-trans*-isomeren Formen des *1-Methyl-zyklohexanol-(4)-Essigesters-(4)*



[1]) J. L. Simonsen, Proc. Chem. Soc. **22**, 307; Ch. Z. **1907 I**, 814.

[2]) W. Marckwald und R. Meth, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1171 [1906].

dargestellt haben. Sie sind deshalb von Interesse, weil sie leicht unter Wasserabspaltung in *1-Methyl-zyklohexyliden-4-essigsäure* übergehen, eine der wenigen Verbindungen, welche optische Aktivität aufweisen, ohne ein asymmetrisches Kohlenstoffatom zu enthalten.

Die Anwendung der Organomagnesiumsalze zur asymmetrischen Synthese verdanken wir A. Mc Kenzie[1]). Er hat die Einwirkung von Magnesiumalkylhalogenverbindungen auf Benzoylameisensäure-l-Menthylester und -l-Bornylester untersucht und so asymmetrische Synthesen von *substituierten l-Glykolsäuren* durchgeführt. So entsteht ein Gemisch von *d-* und *l-Phenylisobutylglykolsäure* mit überschüssiger d-Säure aus l-Bornylbenzoylformiat und Magnesiumisobutyljodid. Die asymmetrische Synthese der *d-Atrolaktinsäure* (d-Phenylmethylglykolsäure) wurde durch Einwirkung von Magnesiumphenylbromid auf Brenztraubensäure-l-menthylester erreicht. Mit Acetessigsäure-, Aethylacetessigsäure- und Diäthylacetessigsäure-l-menthylester konnte keine asymmetrische Synthese erzielt werden, wohl aber, wenn auch in geringem Maße, bei Lävulinsäure-d-menthylester.

J. Houben hat ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen ausgearbeitet[2]). Die Organomagnesiumverbindungen setzen sich bekanntlich mit Alkoholen unter Bildung von Halogenmagnesiumalkoholaten um:

$$R.OH + R_1MgHlg = R.OMgHlg + R_1H.$$

Durch Kombination derselben mit Säureanhydriden entstehen Säureester nach der Gleichung:

$$R.OMgHlg + (CH_3.CO)_2O = R.O.COCH_3 + CH_3.COOMgHlg.$$

An Stelle des Säureanhydrids kann auch das Säurechlorid angewandt werden. Da aber manche Säurechloride infolge von Wasseranziehung leicht Chlorwasserstoff enthalten, empfehlen sie sich bei ungesättigten Alkoholen nicht, besonders wenn sie im Ueberschuß angewendet werden.

Auch L. Henry[3]) hat nach dieser Methode von Houben eine Anzahl bis jetzt wenig oder gar nicht bekannter Acetate dargestellt. Die Halogenmagnesiumverbindungen erhielt er leicht aus dem fertigen Alkohol oder schwieriger aus den Aldehyden, Ketonen, Säuren oder

---

[1]) A. Mc Kenzie, Proc. Chem. Soc. **22**, 72; Ch. Z. **1906 I**, 1613.

[2]) J. Houben, D.R.P. Nr. 162863 und Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1736 [1906].

[3]) L. Henry, Bull. Acad. Roy. Belgique, Classe des sciences **1907**, 285; Ch. Z. **1907 II**, 584.

Säureestern, von denen die Alkohole stammen. Er beschreibt folgende Verbindungen:

Dimethylisopropylkarbinolacetat, $(CH_3)_2C(OCOCH_3).CH(CH_3)_2$,
Norm. Dimethylpropylkarbinolacetat, $(CH_3)_2C(OCOCH_3).CH_2.CH_2.CH_3$,
Trimethylkarbinolacetat $(CH_3)_3C(OCOCH_3)$,
Pentamethyläthanolacetat, $(CH_3)_3C.C(OCOCH_3)(CH_3)_2$.

β-*Alkyl-zimtsäuren*, welche im Gegensatz zu den nach der Perkinschen Synthese leicht erhältlichen α-Alkyl-zimtsäuren bis vor kurzem nicht bekannt waren, hat G. Schroeter[1]) darzustellen gelehrt. Er zeigte zunächst in Gemeinschaft mit Wülfing, daß Benzophenon und Jodessigester mit Magnesium in Benzollösung nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!:\!O + JMgCH_2CO_2R = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} OMgJ \\ CH_2.CO_2R \end{matrix}$$

reagieren. Aus dem mit verdünnter Schwefelsäure entstehenden Reaktionsprodukt läßt sich beim Verseifen mit Natronlauge β-*Methyl-zimtsäure* erhalten. Die Synthese vollzog sich mit der gleichen Leichtigkeit beim Ersatz des Acetophenons durch p-Methylacetophenon, Propiophenon, Butyrophenon, Isovalerophenon und Kapronophenon; sie alle reagieren mit Jodessigester und Magnesium in Benzol nach dem Schema:

$$Ar.CO.R + JMg.CH_2.CO_2C_2H_5 \longrightarrow Ar.C(R)(OMgJ).CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Die primär entstehenden β-*Aryl-alkylhydracrylsäuren*, $Ar.C(R)(OH).CH_2.CO_2H$, spalten Wasser ab und gehen in β-Alkylzimtsäuren, $Ar.C(R):CH.CO_2H$, über, allerdings mit ungleicher Leichtigkeit.

Die Synthese von Ketonsäureestern läßt sich erzielen, indem man Magnesiumhalogensäureester darstellt und diese dann mit einem Säurechlorid in Reaktion bringt. So z. B. erhielten R. Meyer und K. Tögel[2]) aus Bromessigester eine Magnesiumverbindung, welche sich mit Benzoylbromid umsetzt, und nach der Zerlegung des Reaktionsproduktes entstand *Benzoylessigester* in guter Ausbeute:

$$C_6H_5COBr + BrMgCH_2.COOC_2H_5 = C_6H_5CO.CH_2.COOC_2H_5 + MgBr_2.$$

In analoger Weise wurden erhalten aus der Magnesiumverbindung von

α-Brompropionsäureester $BrMgCH(CH_3)(COOC_2H_5)$	+ C_6H_5COBr	: α-Benzoylpropionsäureester $C_6H_5COCH(CH_3)(COOC_2H_5)$
β-Jodpropionsäureester $JMgCH_2.CH_2.COOC_2H_5$	+ C_6H_5COBr	: β-Benzoylpropionsäureester $C_6H_5CO.CH_2.CH_2.COOC_2H_5$
Bromessigester	+ CH_3COCl	: Acetessigester $CH_3CO.CH_2.COOC_2H_5$.

[1]) G. Schroeter, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1589 [1907].
[2]) R. Meyer und K. Tögel, Ann. d. Chem. **347**, 71 [1906].

J. Zeltner synthetisierte β-Ketonsäureester durch Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäureester allein [1]). So erhielt er aus Magnesium und α-Brompropionsäureester den *α-Propionyl-propionsäureäthylester* entsprechend den Gleichungen:

1. $CH_3.CHBr.COOC_2H_5 + Mg = CH_3.CH(MgBr).COOC_2H_5$,

2. $CH_3.CH(MgBr).COOC_2H_5 + CH_3.CH(MgBr).C\begin{matrix}O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix} =$
$CH_3.CH(MgBr).C(OMgBr)(OC_2H_5).CH(CH_3).COOC_2H_5$,

3. $CH_3.CH(MgBr).C(OMgBr)(OC_2H_5).CH(CH_3).COOC_2H_5 + 2H_2O =$
$2MgBrOH + CH_3.CH_2.C(OH)(OC_2H_5).CH(CH_3).COOC_2H_5 \xrightarrow{-C_2H_5.OH}$
$CH_3.CH_2.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$.

Nach dieser Methode wurden noch dargestellt:

α-Butyryl-buttersäureäthylester, $CH_3.CH_2.CH_2.CO.CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5$,
α,α,γ,γ-Tetramethyl-acetessigester, $(CH_3)_2CH.CO.C(CH_3)_2.CO_2C_2H_5$,
α-Isovaleryl-isovaleriansäureäthylester, $(CH_3)_2CH.CH_2.CO.CH[CH(CH_3)_2]CO_2C_2H_5$.

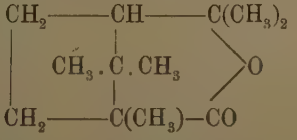
Durch die früher behandelten Untersuchungen von Grignard und Tissier sowie diejenigen von H. Bauer ist festgestellt worden, daß die Organomagnesiumverbindungen mit Säureanhydriden unter Bildung von *tertiären Alkoholen* oder *dialkylierten Lactonen* reagieren:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CO\\ C_6H_5.CO\end{matrix}\!\!>O + 2CH_3MgJ \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.C(CH_3)_2.OH\\ C_6H_5.COOH\end{matrix}.$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\!\!>O + 2CH_3MgJ \rightarrow C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_2.OH\\ COOH\end{matrix} \rightarrow$$

$$C_6H_4\!<\!\begin{matrix}C(CH_3)_2\\ CO\end{matrix}\!>O.$$

G. Komppa [2]) hat in jüngster Zeit festgestellt, daß aus Kampfersäureanhydrid durch analoge Behandlung *Dimethyl-kampholid*



vom Schmelzpunkt 83,5 bis 85° entsteht, das als Ausgangsmaterial für die Synthese von interessanten Verbindungen Bedeutung zu gewinnen verspricht.

[1]) J. Zeltner, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 589 [1908].
[2]) G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1039 [1908].

E. P. Kohler hat gemeinsam mit mehreren Mitarbeitern eingehend die Umsetzung zwischen Organomagnesiumsalzen und ungesättigten Verbindungen studiert[1]). Schon früher konnte er zeigen, daß die Reaktion zwischen Substanzen, welche die Gruppe C:C—C:O enthalten, und organischen Magnesiumverbindungen sehr abhängig ist von den Atomen oder Gruppen, die mit dem C-Atom der CO-Gruppe verbunden sind. Immer besteht die Reaktion in einer direkten Addition. Wenn an der CO-Gruppe eine CH_3-Gruppe haftet, also ein aliphatisches Keton vorliegt, so tritt die Magnesiumverbindung an die CO-Gruppe, während 1,4-Addition erfolgt, wenn das Keton die Gruppe HC:CH—C:O—C_6H_5 enthält, also bei aromatischen Ketonen.

Das Studium der Reaktion bei Verbindungen, bei welchen an der CO-Gruppe Alkoxylgruppen (Ester), Cl (Säurechloride) und ein sekundärer Aminrest (Säureamide) haften, hat folgendes ergeben: Die Hauptreaktion besteht in einer 1,4-Addition der Magnesiumverbindung an das konjugierte System. Bei Anwendung von Methylmagnesiumjodid bilden sich jedoch stets Magnesiumderivate eines tertiären Alkohols, indem zunächst Ersatz der betreffenden Gruppe durch CH_3 erfolgt,

$$C_6H_5.CH:CH.C:O.OCH_3 + CH_3MgJ = C_6H_5CH:CH.C:O—CH_3 + CH_3OMgJ,$$

und dann 1,2-Addition der Magnesiumverbindungen an das entstandene ungesättigte Keton eintritt. Die bei der obenerwähnten 1,4-Addition entstehenden Produkte verdienen insofern Interesse, als in ihnen die ersten bisher erhaltenen *1,4-Additionsprodukte α,β-ungesättigter Säuren* vorliegen. Sie sind jedoch in der Regel nur die primären Produkte. Läßt man die nötige Vorsicht außer acht, so werden leicht weitere Mengen der ungesättigten Verbindungen addiert, und es entstehen komplizierte Komplexverbindungen. Mit Zimtsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid wurden z. B. außer β,β-*Diphenylpropionsäuremethylester* $(C_6H_5)_2CHCH_2COOCH_3$ fünf derartige komplexe Produkte erhalten; α-Bromzimtsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid lieferten α-*Brom*-β,β-*diphenylpropionsäureester*. Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und Phenylzimtsäureester kann für die Darstellung gewisser ungesättigter Säuren verwertet werden. So läßt sich *Triphenylakrylsäure* leicht erhalten durch Addition von Phenylmagnesiumbromid an Phenylzimtsäureester, Ein-

[1]) E. P. Kohler und Mitarbeiter, Amer. Chem. J. **33**, 21, 35, 153, 333; **34**, 132; Ch. Z. **1905 I**, 521, 525, 824, 1389; **1905 II**, 1021.

wirkung von Brom auf die Magnesiumverbindung und Verseifung mit Kalilauge:

$$C_6H_5CH:C(C_6H_5):C(OMgBr)OCH_3 + C_6H_5.MgBr = (C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C(OMgBr)(OCH_3),$$

$$(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5):C(OMgBr)OCH_3 + Br_2 = (C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)BrCO_2CH_3 + MgBr_2,$$

$$(C_6H_5)_2CHC(C_6H_5)BrCO_2CH_3 + 2KOH = (C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)CO_2K + KBr + CH_3OH + H_2O.$$

α-Cyanzimtsäureester enthält zwei sich kreuzende konjugierte Systeme C:C.C:O und C:C.C⋮N. Um das Verhalten der Gruppe C:C.C⋮N kennen zu lernen, haben Kohler und Marie Reimer die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Zimtsäurenitril und α-Phenylzimtsäurenitril untersucht. Ersteres reagiert nach der Gleichung:

$$C_6H_5CH:CH.C⋮N + C_6H_5MgBr = C_6H_5CH:CH.C(C_6H_5):NMgBr,$$

während bei der letzteren Verbindung die Reaktionsfähigkeit der CN-Gruppe durch die in α-Stellung befindliche C_6H_5-Gruppe so beeinträchtigt wird, daß überhaupt keine Umsetzung eintritt. Darauf konnte die Vermutung aufgebaut werden, daß auch beim α-Cyanzimtsäureester die CN-Gruppe die Addition nicht beeinflusse. Tatsächlich ist das der Fall. Auch hier addiert nur die Gruppe C:C.C:O in 1,4-Stellung die Organomagnesiumhaloide, und zwar ist hervorzuheben, daß beim α-Cyanzimtsäureester die verschiedenen Klassen der Magnesiumverbindungen in ganz gleicher Weise reagieren. Die in α-Stellung befindliche CN-Gruppe verhindert also vollständig den Ersatz der Alkoxylgruppe durch Alkyl. So führt die Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf α-Cyanzimtsäureäthylester zum *α-Cyan-β,β-diphenylpropionsäureäthylester* $(C_6H_5)_2CHCH(CN)CO_2C_2H_5$ vom Schmelzpunkt 78°.

Auch an Benzalmalonsäureester $C_6H_5CH:C(CO_2C_2H_5)_2$ addieren sich Organomagnesiumsalze unter Bildung von Verbindungen der allgemeinen Formel $C_6H_5CH(R)C(CO_2C_2H_5):C(OMgBr)OC_2H_5$. Das mit Phenylmagnesiumbromid erhaltene Magnesiumderivat gibt z. B. die Verbindung $(C_6H_5)_2CHC(CO_2C_2H_5):C[OCH(C_6H_5)_2]OC_2H_5$. Man kann diese Reaktion für die Darstellung sonst schwer zugänglicher substituierter Malonsäuren verwerten. Die durch Zersetzung der Magnesiumverbindungen erhaltenen Ester sind unzersetzt destillierbar und lassen sich leicht zu den entsprechenden Säuren verseifen. Auch

α,β-ungesättigte Säuren können mit Hilfe dieser Reaktion dargestellt werden.

Cinnamalmalonsäuremethylester[1]) zeigt gegen Organomagnesiumverbindungen das gleiche Verhalten wie der Benzalmalonsäureester.

W. Borsche[2]) und W. Lange haben ein Verfahren zur Darstellung der Zykloparaffinsulfosäuren mitgeteilt. Es besteht in der Oxydation der Zykloparaffinsulfinsäuren resp. ihrer Salze, die ihrerseits leicht aus den entsprechenden Organomagnesiumhalogeniden durch Schwefligsäureanhydrid erhalten werden können:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CHCl \rightarrow \left[CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.SO_2\right]_2Mg \rightarrow$$

$$\left[CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>CH.SO_3\right]_2Mg.$$

Letztere Reaktion, die Darstellung der *Sulfinsäuren*, ist zuerst von Grignard flüchtig beschrieben und von Rosenheim und Singer eingehend bearbeitet worden.

Auch die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Organomagnesiumsalze[3]) führt zur Bildung von *Sulfinsäuren*, entsprechend etwa dem Schema:

$$Cl_2SO_2 + 2MgR'X \rightarrow MgClX + R'Cl + R'S(OMgX):O \xrightarrow{+H_2O} R'S:O(OH).$$

So wurden *Benzol-* und *Aethylsulfinsäure* dargestellt.

J. Houben[4]) und H. Pohl haben synthetisch eine bisher so gut wie unbekannte Klasse von Verbindungen, die Seitenstücke der Karbonsäuren vorstellen und mit dem Namen Karbithiosäuren belegt wurden, dargestellt. Sie entstehen durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Schwefelkohlenstoff,

$$R.Mg.Hlg + CS_2 \rightarrow R.CS_2.MgHlg \rightarrow RCS_2H,$$

sind also frei von Sauerstoff und charakterisiert durch die Gruppe .C(:S).SH, die anscheinend stärker saure Eigenschaften besitzt als der

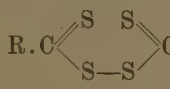
[1]) Marie Reimer, Amer. Chem. Journ. **38**, 227; Ch. Z. **1907 II**, 1241.

[2]) W. Borsche und W. Lange, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2766 [1905].

[3]) B. Oddo, Atti R. Accad. dei Linc. Roma [5] **14 I**, 169; Ch. Z. **1905 I**, 1145.

[4]) J. Houben und H. Pohl, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3219, 3503 [1906]; **40**, 1303 [1907].

Karboxylrest. Diese Säuren sind außerordentlich unbeständig und besonders dem Luftsauerstoff gegenüber empfindlich. Sie gehen dabei unter Verlust des Sulfhydrylwasserstoffs in die Vertreter einer zweiten neuen Körperklasse, die Thioazyldisulfide über,



deren sauerstoffhaltige Analoga bei der Elektrolyse fettsaurer Alkalien durch Zusammentritt zweier Anionen auftreten müßten, aber sehr unbeständig sind und daher erst auf anderem Wege erhalten wurden. Bei den Karbithiosäuren liegen die Verhältnisse umgekehrt. Die Thioacyldisulfide sind durchweg beständige Verbindungen, während die entsprechenden Säuren, wenigstens in der aromatischen Reihe, erst durch ihre Salze und Abkömmlinge genauer charakterisiert werden konnten.

In der aliphatischen Reihe ist es Houben und Pohl nach manchen Mißerfolgen gelungen, eine Reihe von Karbithiosäuren analysenrein zu gewinnen, zunächst das Seitenstück der Essigsäure, die *Methyl-karbithiosäure* oder geschwefelte Essigsäure, $CH_3.CS.SH$. Sie entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Schwefelkohlenstoff und siedet unter 15 mm Druck bei 37°.

VI.

Synthesen von Terpenen, Kampfern und diesen nahestehenden Verbindungen.

Wir haben schon in der Einleitung hervorgehoben, daß die Organomagnesiumsalze in den letzten Jahren mit vielem Erfolg zu Synthesen von Terpenen, Kampfern und diesen nahestehenden Verbindungen benützt worden sind. Einige dieser Synthesen mußten wir in die vorstehenden Kapitel einreihen. Die bemerkenswertesten sollen nunmehr im Zusammenhang dargelegt werden.

Verschiedene sekundäre und tertiäre Alkohole der Zyklohexanreihe wurden, wie bereits angedeutet, in der Neuzeit mit Hilfe der Organomagnesiumsalze dargestellt, einerseits durch Wechselwirkung zwischen Zyklohexanonen und Alkylmagnesiumhalogeniden,

anderseits durch Kombination von Zyklohexyl-Magnesium-Halogeniden mit Aldehyden und Ketonen[1]).

So gewann z. B. Perkin ein *tertiäres Menthol*, indem er das aus α-Oxyhexahydro-p-toluylsäureester zu erhaltende 1,4-Methylzyklohexanon mit Isopropylmagnesiumjodid kombinierte.

Synthese von Pulenonderivaten aus o-Kresol.

Wie wir im vorhergehenden (S. 402 u. 410) dargelegt haben, wurden durch die Untersuchungen von Kohler und seinen Mitarbeitern die Vorgänge, die sich zwischen ungesättigten Ketonen und Magnesiumjodalkylen und -arylen abspielen können, aufgeklärt. Insbesondere hat Kohler gezeigt, daß bei Ketonen mit den konjugierten Doppelbindungen $C{:}\dot{C}.\dot{C}{:}O$ regelmäßig die beiden Reaktionen I. und II. eintreten können.

$$\text{I. } C{:}\dot{C}.\underset{R}{\dot{C}}.O.MgJ \quad \text{und} \quad \text{II. } \underset{R}{C}.\dot{C}{:}\dot{C}.O.MgJ.$$

Das Mengenverhältnis, in dem beide Produkte entstehen, hängt dabei sowohl von der Natur der Magnesiumverbindung als auch von der Struktur des Ketons ab. Namentlich Zahl und Art der in Nachbarschaft zu den beiden Doppelbindungen befindlichen Substituenten üben einen sehr ausgeprägten, überwiegend sterischen Einfluß aus, der in zahlreichen Fällen so weit geht, daß die Reaktion praktisch nur nach dem einen oder nach dem anderen Schema verläuft. Eine Anlagerung des Grignardschen Reagens an eine Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen hat Kohler niemals beobachtet.

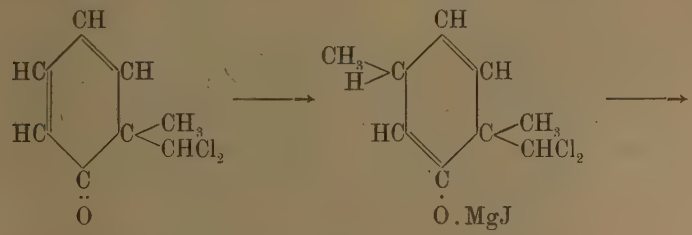
Anwers[2]) und Hessenland haben nun in jüngster Zeit nachgewiesen, daß beim Keton vom o-Methyl-dichlormethyl-dihydrobenzol (III) der Komplex $C<\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}$ die gewöhnliche Art der Anlagerung von CH_3MgJ, die in letzter Linie zum tertiären Alkohol führen würde, verhindert; vielmehr wird der ganze, quantitativ verlaufende Prozeß durch die folgende Formelreihe wiedergegeben:

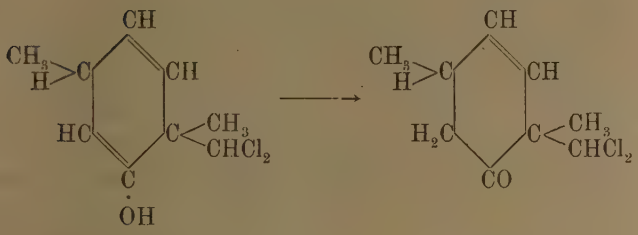
---

[1]) Man vergl. hierüber die Zusammenstellung von Rochussen: „Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Oele". Zeitschr. f. angew. Chem. **1906**, 1930 u. 1404; **1907**, 1955; Chem. Ztg. **1908**, 469, 486, 493; ferner Jahrbuch der organischen Chemie von J. Schmidt, I. Jahrgang [1907].

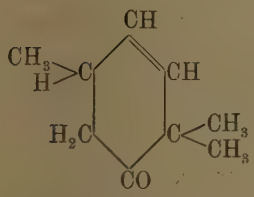
[2]) Anwers und Hessenland, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1790 [1908].

III.

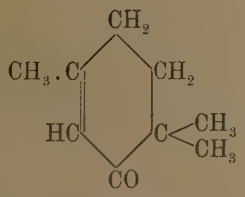




IV.



V.



Mit Hilfe von Zinkstaub und Essigsäure kann das chlorierte Keton in seinen halogenfreien Stammkörper, das 1,4,4-Trimethylzyklohexen-5-on-3 oder β,γ-Pulenenon IV übergeführt werden. Es ist ein wasserhelles, angenehm pfefferminzartig riechendes Oel, siedet unter 16 mm Druck bei 63—65°, unter 757 mm Druck bei 172—174° und liefert ein Semikarbazon vom Schmp. 129°. Das Keton liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol den entsprechenden sekundären Alkohol, das β,γ-Pulenenol $C_{10}H_{16}O$. Es bildet ein wasserhelles, erfrischend pfefferminzartig riechendes Oel, siedet unter 15 mm Druck bei 82—85°, unter 754 mm bei 189°.

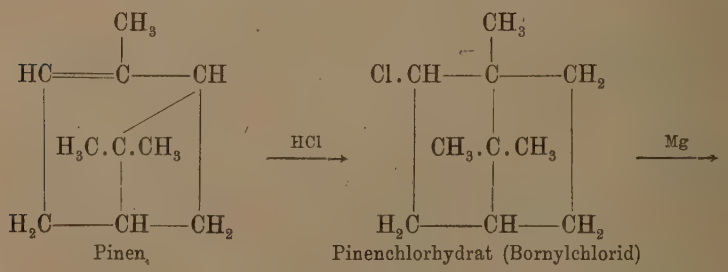
Unter dem Einfluß kalter konzentrierter Schwefelsäure geht das primäre Produkt der Grignardschen Reaktion, das gechlorte β,γ-Pulenon in einen isomeren Körper über. Er schmilzt bei 41° und siedet unter 9 mm Druck bei 141—143°. Bei der Entchlorung mittels Zinkstaub und Essigsäure liefert er das dem β,γ-Pulenenon isomere α,β-Pulenenon V. Letzteres kann aus

ersterem, entsprechend der Entstehung des festen chlorierten Ketons aus dem flüssigen, durch Einwirkung starker Schwefelsäure in der Kälte unter Verschiebung der Doppelbindung erhalten werden. Es ist ein wasserhelles Oel, siedet bei 208° unter 753 mm Druck, bei 86—88° unter 15 mm Druck und riecht gleichfalls angenehm ätherisch, doch erinnert sein Geruch mehr an den der Krauseminze.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht das α,β-Pulenon in den gesättigten Alkohol, das von Wallach früher dargestellte Pulenol $C_9H_{18}O$ über; er siedet bei 188—190° unter 749 mm Druck, bei 86—89° unter 20 mm Druck.

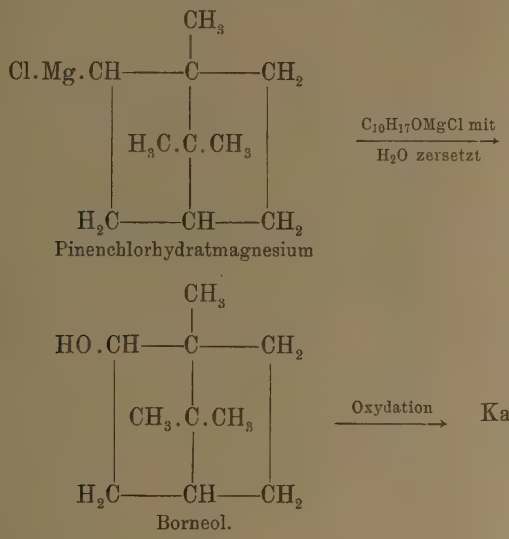
Das Dichlor-β,γ-pulenenon vermag — wenigstens unter den üblichen Bedingungen — nicht zum zweiten Mal mit Magnesiumjodalkyl zu reagieren, da die Ketogruppe infolge sterischer Hinderung indifferent ist und ein System konjugierter Doppelbindungen —C=Ċ—Ċ=O fehlt. Dagegen vereinigt sich sein Umlagerungsprodukt, die α,β-Verbindung, glatt, wenn auch etwas langsam, mit einem zweiten Molekül Magnesiumjodmethyl.

A. Hesse[1]) hat *Pinen* unter Vermittlung der Magnesiumverbindung des Pinenhydrochlorids (Bornylchlorids) in *Borneol* verwandelt. Pinenchlorhydratmagnesium gibt nämlich bei der Einwirkung von Sauerstoff und Zersetzung der dabei entstandenen Magnesiumverbindung $C_{10}H_{17}OMgCl$ mit Wasser (verdünnten Säuren) fast quantitativ Borneol. Letzteres geht durch Oxydation in *Kampfer* über. Bei Anwendung von aktivem Pinenhydrochlorid wird aktives Borneol, also auch aktiver Kampfer erhalten.

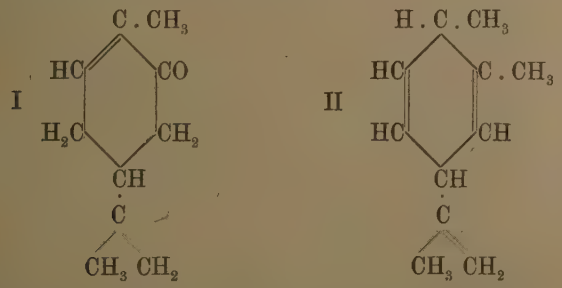


Pinen. Pinenchlorhydrat (Bornylchlorid)

[1]) A. Hesse, D.R.P. Anmeldung H. 34107, Klasse 12°, vom 8. Nov. 1904, veröffentlicht im Reichsanzeiger vom 6. Nov. 1905. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 [1906]. Man vergl. auch J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3801 [1905]; **39**, 1700 [1906]; Barbier, Bull. Soc. Chim. **31**, 840 [1904].



Bei der *Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvon I* erhält man neben anderen Produkten einen ungesättigten, von Klages und Sommer als *2-Methyl-menthatrien* bezeichneten Kohlenwasserstoff, indem der intermediär entstehende tertiäre Alkohol Wasser abspaltet[1]). Es kommt ihm Formel II zu:



Ganz allgemein läßt sich sagen, daß die *Menthatriene* durch Einwirkung von Alkylmagnesiumhalogeniden auf Carvon erhalten werden können: entweder durch Wasserabspaltung aus dem primär gebildeten Karveol oder auch direkt durch Zersetzen der Grignard-Lösungen

[1]) Rupe und Liechtenhahn, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1119 [1906]; Rupe und Emmerich, ebenda **41**, 1393 [1908].

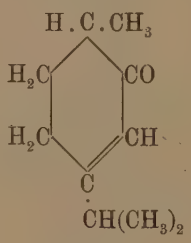
mit 40 %iger eiskalter Schwefelsäure oder 20 %igem Eisessig-Essigsäureanhydrid [1]).

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon [2]).

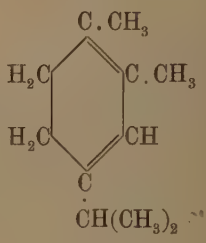
Bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon (I) entsteht zuerst ein sehr unbeständiger tertiärer Alkohol; er zersetzt sich größtenteils schon von selbst und geht unter Wasserverlust in einen Kohlenwasserstoff über, dem wahrscheinlich die Formel II eines 2-Methyl-$\Delta^{1,3}$-dihydrocymols erteilt werden kann. Derselbe siedet unter 10 mm Druck bei 86—87°.

Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Pulegon (III) ergibt einen Kohlenwasserstoff, dem wahrscheinlich die Formel IV eines 3-Methyl-$\Delta^{1,4(8)}$-Menthadiens zukommt. Er destilliert unter 16 mm Druck bei 71—73°.

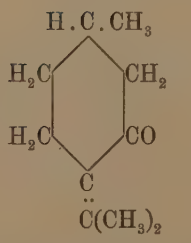
I.



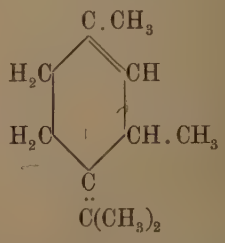
II.



III.



IV.



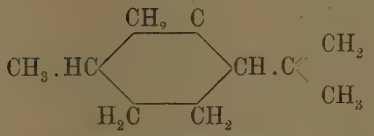
Läßt man Magnesiummethyljodid auf Isopulegon einwirken, so erhält man einen tertiären Alkohol, das 3-Methylisopulegol V. Es siedet unter 12 mm Druck bei 93—94° und verliert verhältnismäßig leicht Wasser unter Bildung eines Kohlenwasserstoffes. Derselbe hat den Siedepunkt 95—97° unter 10 mm Druck

[1]) Man vergl. A. Klages und Sommer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2306 [1906]; **40**, 2360 [1907].

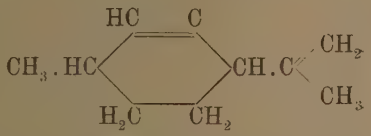
[2]) Rupe und Emmerich, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1750 [1908].

und man kann für ihn mit ziemlicher Sicherheit die Formel eines 3-Methyl-$\Delta^{2,8(9)}$-menthadiens VI annehmen [1]).

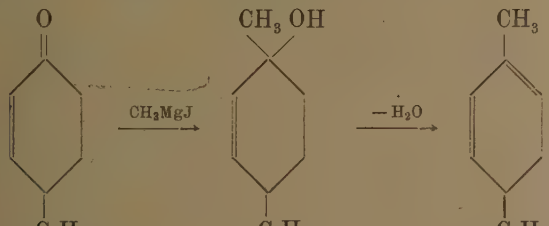
V.



VI.



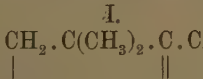
Bei der Umsetzung von Δ^2-Isopropylhexenon mit Magnesiumjodmethyl erhielt Wallach [2]) ein Gemisch von einem Alkohol und einem Kohlenwasserstoff. Letzterer erwies sich identisch mit α-Phellandren. Damit ist die *erste Synthese des Phellandrens aus einer an Kohlenstoff ärmeren Verbindung* erzielt, und zwar entspricht der Vorgang dem Schema:



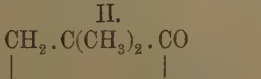
Isopropylhexenon — Alkohol — α-Phellandren.

G. Blanc [3]) konnte die *vollständige Synthese des Campholens* (I) durchführen. Er stellte zunächst das 1,1,4-Trimethylzyklopentanon-5 (II) synthetisch dar und kombinierte es mit Methylmagnesiumjodid. So gelangte er zu dem tertiären Alkohol III, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Wasser verliert und in Campholen übergeht:

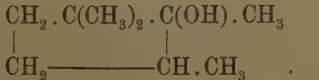
I.



II.



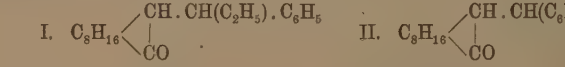
III.



[1]) Rupe und Ebert, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2067 [1908].
[2]) Wallach, Ann. **359**, 283 [1908].
[3]) G. Blanc, Compt. rend. **145**, 681; Ch. Z. **1907 II**, 2050; **1908 I**, 2056.

Aus dem Keton Nopinon wurde von Wallach[1]) durch Kombination mit Methylmagnesiumjodid der homologe tertiäre Alkohol, das *Homonopinol*, aufgebaut. Auch W. H. Perkin jr. hat neuerdings diese Reaktion ausgeführt und dabei gleichfalls Homonopinol erhalten. Nach dieser Entstehungsweise muß dem Homonopinol die Formel eines Methyl-1-Nopinol zukommen, so daß es auch als ein Hydrat des Pinens betrachtet und als *Pinenhydrat* bezeichnet werden kann. Mit Aethylmagnesiumjodid liefert Nopinon ebenfalls einen tertiären Alkohol, den man *Aethylnopinon* nennen kann. Er gibt beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure *homologes Terpinhydrat*[2]). In ganz ähnlicher Weise wie das Nopinon läßt sich auch das Sabinaketon mit Organomagnesiumsalzen kombinieren. So liefert es mit CH_3MgJ das *Methylsabinaketol* oder *Sabinenhydrat*[2]).

Aethylmenthon reagiert mit den Organomagnesiumverbindungen ebensowenig wie Benzylkampfer. Dahingegen liefert Benzylidenmenthon mit Aethylmagnesiumbromid das *Menthoäthylphenylmethan* (I), mit Phenylmagnesiumbromid das *Menthodiphenylmethan*[3]) (II):



Bei der Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Zyklohexanon-3-karbonsäureäthylester entsteht neben einem neutralen Oel die *Methylzyklohexanol-3-karbonsäure*, deren Lakton durch Behandlung mit Bromwasserstoff und Wiederabspaltung von Bromwasserstoff *1-Methyl-Δ^1-zyklohexen-3-karbonsäure* liefert. Aus dieser Säure und Methylmagnesiumjodid entsteht *Dihydrokarvestrenol* oder *Δ^1-m-Menthenol*, das durch Kaliumbisulfat in das zugehörige Terpen, nämlich *Carvestren*, übergeführt wird. Aus dem vorstehend erwähnten neutralen Oel wurde *Dihydrocarvestrenol*, *Tetrahydrocarvestrendiol* und dessen Anhydrid, *m-Cineol*, erhalten[4]).

W. H. Perkin jr. hat früher gezeigt, daß man aus Zyklohexanon-4-karbonsäureester auf dem Umwege über verschiedene andere Verbindungen Terpin synthetisieren kann. Die Synthese nahm ihren

[1]) Wallach, Ann. d. Chem. **356**, 227 [1907].

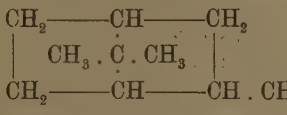
[2]) Wallach, ebenda **357**, 49 [1907]. Wir können uns damit begnügen, diese Reaktionen hier kurz zu skizzieren. Sie finden sich näher beschrieben im „Jahrbuch der organischen Chemie von Julius Schmidt," Jahrg. I, 1907, S. 216. ff.

[3]) E. Boedtker, Compt. rend. **145**, 329; Ch. Z. **1907 II**, 1242.

[4]) W. H. Perkin jr. und G. Tattersall, Proc. Chem. Soc. **23**, 66; Journ. Chem. Soc. **91**, 480; Ch. Z. **1907** I, 1408.

Ausgangspunkt von der Behandlung des genannten Esters mit Methylmagnesiumjodid und Zersetzung des entstehenden Produktes mit Salzsäure. Es zeigte sich nun, daß schon bei dieser Reaktion neben dem damals beobachteten Produkt direkt eine beträchtliche Menge *Terpin* entsteht [1]).

Zur Darstellung von *Hydropinenkarbonsäurealdehyd* [2])



stellt man aus Pinenchlorhydrat und Magnesium eine ätherische Lösung von Hydropinenmagnesiumchlorid her und kocht dieselbe mit der äquimolekularen Menge Methylformanilid. Es vollzieht sich langsam folgende Reaktion:

$$C_{10}H_{17}MgCl + C_6H_5.N(CH_3)CHO = C_6H_5.N(CH_3).CH{<}^{OMgCl}_{C_{10}H_{17}}.$$

Die gebildete Magnesiumverbindung geht mit Salzsäure in Methylanilinchlorhydrat und Hydropinenkarbonsäurealdehyd über:

$$C_6H_5.N(CH_3).CH{<}^{OMgCl}_{C_{10}H_{17}} \xrightarrow{HCl} C_6H_5.N(CH_3).CH{<}^{OH}_{C_{10}H_{17}}$$
$$\xrightarrow{HCl} C_6H_5.NH.CH_3.HCl + C_{10}H_{17}.CHO.$$

Verschiedene Forscher haben die Umsetzung von Organomagnesiumhaloiden mit Kampfersäureanhydrid (s. S. 409) studiert [3]). Sie gestaltet sich nicht ganz so einfach wie bei Anhydriden einbasischer Säuren [4]) oder bei Phtalsäureanhydrid. H. Bauer [5]) zeigte, wie wir schon erwähnt haben, zuerst, daß das letztgenannte mittels Organomagnesiumverbindungen in alkylierte Phtalide verwandelt werden kann. Bei der Umsetzung von Benzylmagnesiumchlorid mit Kampfersäureanhydrid treten nun, wie Houben fand, stets zwei Benzyle an Stelle eines der beiden „Oxo"-Sauerstoffatome ein. Da das Kampfersäureanhydrid unsymmetrisch gebaut ist, ließ die Theorie zwei Dibenzylcampholide vorhersehen:

---

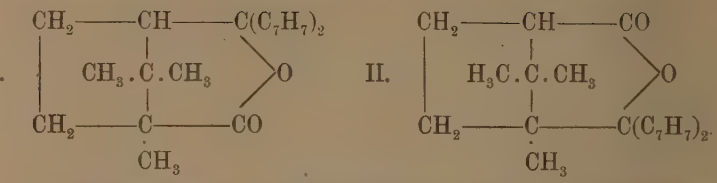
[1]) F. W. Kay und W. H. Perkin jr., Journ. Chem. Soc. **91**, 372; Ch. Z. **1907 I**, 1412.

[2]) Houben und Doescher, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4576 [1907].

[3]) G. Komppa, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1039 [1908]; J. Houben und A. Hahn, ebenda 1580.

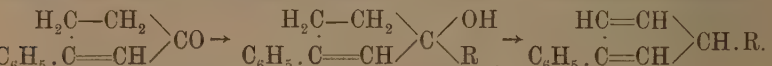
[4]) Compt. rend. **132**, 683, 1182 [1901].

[5]) H. Bauer, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 735 [1904]; **38**, 240 [1905]; **41**, 503 [1908].



In der Tat konnten zwei Isomere gefaßt werden, die ebenso zwei verschiedene Oxysäuren ergaben.

Borsche[1]) und Menz haben die Grignardsche Reaktion auf das Phenyl-R-pentenon angewandt und sind so, indem sie es in ätherischer Lösung mit verschiedenen Organomagnesiumhaloiden zusammenbrachten, über die tertiären Alkohole hinweg, zu Kohlenwasserstoffen mit zwei Aethylenbindungen, *Phenyl-R-pentadienen*, gelangt:



Aus der Magnesiumverbindung des 1-Phenyl-3-brom-R-pentans erhielten sie mittels Kohlendioxyd die *1-Phenyl-R-pentan-3-karbonsäure*, durch Zerlegung mit Wasser (verdünnter Schwefelsäure) den Stammkohlenwasserstoff der Gruppe, das *Phenyl-R-pentan*.

Durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf die Magnesiumverbindung des Dipentendichlorhydrats erhielten Barbier und Grignard[2]) die *Menthandikarbonsäure-1,8* $C_{10}H_{18}(COOH)_2$ neben anderen Produkten. Sie konnte in ihren beiden stereoisomeren Formen isoliert werden, geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid über, welches beim Destillieren ein dizyklisches Keton $C_{11}H_{16}O$ liefert.

VII.

Synthesen von verschiedenen N-haltigen Verbindungen.

J. Bewad hat die Einwirkung von Organomagnesiumsalzen auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine studiert[3]).

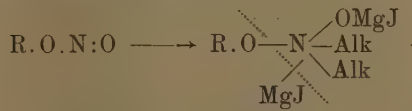
---

[1]) Borsche und Menz, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 190 [1908]. Bei der Entstehung der Phenyl-R-pentadiene findet eine Verschiebung der neu gebildeten Aethylenbindung nach der Phenylgruppe hin statt.

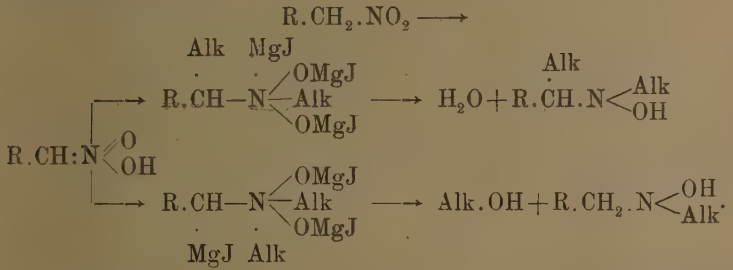
[2]) Ph. Barbier und V. Grignard, Compt. rend. **145**, 255; Ch. Z. **1907 II**, 1069.

[3]) J. Beward, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3065 [1907]. Ueber die Wechselwirkung zwischen Organomagnesiumhalogeniden und aromatischen Nitroverbindungen vergl. man Pickard und Kenyon, Proc. Chem. Soc. **23**, 153; Ch. Z. **1907 II**, 1063.

Mit den Estern der salpetrigen Säure reagieren die Magnesiumverbindungen genau wie die Zinkverbindungen, indem sie β-*Dialkylhydroxylamine* liefern:



Mit den Nitroparaffinen dagegen verläuft die Reaktion nur teilweise wie mit den Zinkverbindungen; teilweise aber nimmt sie eine andere Richtung und führt zur Bildung eines anderen Typus von β-Dialkylhydroxylaminen. Dieser Typus ist dadurch gekennzeichnet, daß er zwei gleiche oder verschiedene Alkyle aufweist, von denen das eine vom Nitroparaffin und das andere von der Organomagnesiumverbindung herrührt:



Es wurde untersucht die Einwirkung von normalem Propylmagnesiumjodid auf Isopropylnitrit und Nitroäthan sowie diejenige von Aethylmagnesiumjodid auf Nitropropan und Nitroäthan.

Im Anschluß an seine Untersuchungen über die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkyl auf die Schiffschen Basen[1]) hat Busch gemeinsam mit Hobein[2]) geprüft, ob auch die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung der Oxime die genannten Magnesiumverbindungen anzulagern vermag. Das ist tatsächlich der Fall; der Prozeß bleibt aber nicht auf diesen Vorgang beschränkt, sondern auch die Hydroxylgruppe wird in Mitleidenschaft gezogen, d. h. durch Alkyl ersetzt, wie es die Gleichungen veranschaulichen:

---

[1]) M. Busch und Rinck, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2691 [1904]; **38**, 1761 [1905]; Busch und Leefhelm, Journ. prakt. Ch. [2] **77**, 20 [1908]; O. Anselmino, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3465 [1907].

[2]) M. Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2096 u. 2099 [1907].

$$\text{I. } R.CH{:}NOH + 2R'.MgHlg = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!CH.\underset{\underset{MgHlg}{|}}{N}.R' + Mg(OH).Hlg.$$

$$\text{II. } \begin{matrix} R' \\ R \end{matrix}\!>\!CH.\underset{\underset{MgHlg}{|}}{N}.R' + H_2O = \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!>\!CH.NH.R' + Mg(OH)Hlg.$$

Aber nicht nur N-Hydroxyl, sondern auch an Stickstoff gebundenes Alkoxyl kann gleich C-Alkoxyl ebenfalls gegen Alkyl ausgetauscht werden; auch die O-Aether der Oxime liefern mit Magnesiumhalogenalkyl dieselben *sekundären Basen* wie die Oxime; der Prozeß verläuft also in ganz analoger Weise, z. B.:

$$C_6H_5.CH{:}N.OCH_3 + 2C_6H_5MgBr = C_6H_5.\underset{\underset{C_6H_5\ MgBr}{|}}{CH}\!-\!\underset{|}{N}.C_6H_5 + Mg\!<\!\begin{matrix} OCH_3 \\ Br \end{matrix}.$$

Diese Beobachtungen führten weiter zu der Entdeckung, daß β-Arylhydroxylamin und Magnesiumhalogenaryl unter Bildung von Triarylhydrazinen mit einander in Reaktion treten können. So erhielten Busch und Hobein (loc. cit.) aus β-Phenylhydroxylamin und Phenylmagnesiumbromid das bisher unbekannt gewesene *Triphenylhydrazin,* und es ist jetzt auf diese Weise auch das letzte der vier möglichen phenylierten Hydrazine zugänglich. Vielleicht ist die Reaktion so zu deuten, daß aus Phenylhydroxylamin intermediär Azobenzol entsteht, an das sich dann die Magnesiumverbindung addiert:

$$C_6H_5.N{:}N.C_6H_5 + C_6H_5.MgBr = C_6H_5.\underset{\underset{C_6H_5\ \ MgBr}{|}}{N}\!-\!\!-\!\!-\!\underset{|}{N}.C_6H_5$$

Auch Karbodiimide, RN:C:NR, addieren vermöge ihrer Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung Magnesiumhalogenalkyl, die entstehenden Additionsprodukte zerfallen bei Gegenwart von Wasser in normaler Weise, so daß hier eine neue allgemeine Darstellungsmethode für Amidine gegeben ist[1]).

$$R.N{:}C{=}N.R \longrightarrow R.N{:}\underset{\underset{R'\ MgHlg}{|}}{C}\!-\!\underset{|}{N}.R \longrightarrow R'.C\!<\!\begin{matrix} N.R \\ NH.R' \end{matrix}$$

Hydramide von der allgemeinen Formel R.CH:N—CHR—N:CH.R nehmen nicht nur zwei — den beiden C:N-Bindungen entsprechend —

[1]) Busch und Hobein, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4296 [1907]. Ueber die Einwirkung der Iminoester und Iminochloride auf die Organomagnesiumverbindungen s. R. Marquis, Compt. rend. **142**, 711; Ch. Z. **1906 I**, 1431.

sondern drei Moleküle Magnesiumhalogenalkyl auf, indem auch eine einfache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelöst wird[1]). Es entstehen stark basische Oele, die meist Gemenge von primären und sekundären Basen darstellen, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5.CH{:}N\\C_6H_5.CH{:}N\end{matrix}\right\rangle CH + 3MgCH_3J \rightarrow \begin{matrix}C_6H_5.CH(CH_3)—N(MgJ)_2\\ \\ C_6H_5.C(CH_3)—N(MgJ)\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\CH_3\\CH.C_6H_5.\\ \diagup\end{matrix}$$

J. Houben[2]) machte die Beobachtung, daß die Halogenmagnesiumderivate der primären und sekundären Amine sich an die Alkylmagnesiumhaloide anlagern und dadurch ihre Reaktionsfähigkeit zum Teil aufheben, entsprechend folgenden Gleichungen:

I. $C_6H_5NH_2 + 2CH_3MgJ = C_6H_5NH.MgJ,\ CH_3MgJ + CH_4.$

II. $C_6H_5NH_2 + C_6H_5.NH.MgJ,\ CH_3MgJ = 2C_6H_5.NH.MgJ + CH_4.$

Auch die meisten Salze des Ammoniums wie auch der Amine und Hydrazine können durch magnesiumorganische Verbindungen völlig zersetzt werden unter Bildung neuer interessanter Komplexverbindungen.

Läßt man Organomagnesiumverbindungen auf Azobenzol[3]) einwirken, so entsteht *Hydrazobenzol* gemäß dem Schema:

$$\begin{matrix}C_6H_5.N\\C_6H_5.N\end{matrix} \xrightarrow{2\,MgBrC_2H_5} \begin{matrix}C_6H_5.N.MgBr\\C_6H_5.N.MgBr\end{matrix} + C_4H_{10} \xrightarrow{2\,H_2O} \begin{matrix}C_6H_5.NH\\C_6H_5.NH\end{matrix}$$

Ganz ähnlich verläuft die Reaktion bei den Aldazinen; das Aldazin wird halbseitig zu dem *Hydrazon eines primären Hydrazins* reduziert:

$$\begin{matrix}C_6H_5.CH{:}N\\C_6H_5.CH{:}N\end{matrix} \xrightarrow{2\,MgBrC_2H_5} \begin{matrix}MgBr\\C_6H_5.CH—N\\C_6H_5.CH{=}N\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\\MgBr\\\\\end{matrix} \xrightarrow{2\,H_2O} \begin{matrix}C_6H_5.CH_2.NH\\C_6H_5.CH{:}N\end{matrix}$$

Auch bei der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Pinennitrosochlorid (I) ist eine reduzierende Wirkung des ersteren zu konstatieren. Hierbei entsteht nämlich *Methylpinonoxim* (II) und daneben eine Base *Chlorhydrodimethylpinylamin* (III).

---

[1]) Busch und Leefhelm, Journ. prakt. Chem. [2] **77**, 1 [1908].

[2]) J. Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3017 [1905].

[3]) H. Franzen und W. Deibel, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2716 [1905].

I. $(C_7H_{12})\begin{cases}CH_3\\CCl\\CHNO\end{cases}$ II. $(C_7H_{12})\begin{cases}CH_3\\C.CH_3\\C{:}NOH\end{cases}$ III. $(C_7H_{12})\begin{cases}CH_3\\CCl\\CH.N(CH_3)_2\end{cases}$.

O. Dimroth[1]) studierte die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Alkyl- und Arylderivate der Stickstoffwasserstoffsäure. Es entstehen dabei magnesiumhaltige Zwischenprodukte, aus welchen durch Wasser die *Diazoaminoverbindungen* in Freiheit gesetzt werden. Das allgemeine Schema der Reaktion ist:

$$\text{I. } R.N\begin{cases}N\\\|\\N\end{cases} + R_1MgJ(Cl,\ Br) = R.N(MgJ)N{:}N.R_1.$$

$$\text{II. } R.N(MgJ).N{:}N.R_1 + H_2O = R.NH.N{:}N.R_1 + MgJ.OH.$$

Sie hat für die Darstellung der rein aromatischen Triazene kein präparatives Interesse, umsomehr aber für die gemischten aromatisch aliphatischen und die rein aliphatischen Glieder dieser Körperklasse.

Solche Substanzen, in welchen die Diazoaminogruppe beiderseits an aliphatische Kohlenwasserstoffreste gebunden ist, sind mit der Grießschen Synthese nicht zu erhalten und daher noch bis vor kurzem unbekannt gewesen.

Dimroth erhielt nun aus:

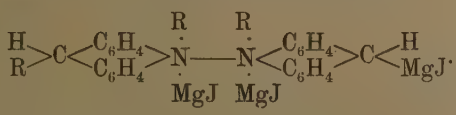
Phenylazid $C_6H_5.N_3$	+ C_6H_5MgBr	: Diphenyltriazen $C_6H_5.NH.N{:}N.C_6H_5$
Phenylazid	+ CH_3MgJ	: Methylphenyltriazen $CH_3.NH.N{:}N.C_6H_5$
Phenylazid	+ C_2H_5MgJ	: Aethylphenyltriazen $C_2H_5.NH.N{:}N.C_6H_5$
Phenylazid + Benzylazid $C_6H_5CH_2.N_3$	+ $C_6H_5CH_2MgCl$ + C_6H_5MgBr	: Benzylphenyltriazen $C_6H_5CH_2.NH.N{:}N.C_6H_5$
Benzylazid	+ CH_3MgJ	: Methylbenzyltriazen $C_6H_5CH_2.NH.N{:}N.CH_3$
Methylazid $CH_3.N_3$	+ CH_3MgJ	: Dimethyltriazen $CH_3NH.N{:}N.CH_3$.

Die widersprechenden Angaben von F. und L. Sachs einerseits und von B. Oddo andererseits über Verbindungen der Organomagnesiumsalze mit Pyridin- und Chinolinbasen sind nach

[1]) O. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 909 [1903]; **38**, 670 [1905]; **39**, 9063 [1906].

weiteren Untersuchungen von B. Oddo auf Verschiedenheit der Bedingungen, unter denen die Versuche angestellt wurden, zurückzuführen[1]). So entsteht unter den früher von F. und L. Sachs gewählten Umständen, nämlich bei Einwirkung von 3/5 Mol. Chinolin, gelöst in dem doppelten Volumen Aether, auf Magnesiumbromphenylat (1 Mol.) in ätherischer Lösung die *monomolekulare Verbindung* C_9H_7N, C_6H_5MgBr mit den von F. und L. Sachs angegebenen Eigenschaften. Fügt man auf einmal zum Magnesiumbromphenylat (1 Mol.) in Aether 2 Mol. Chinolin, in der doppelten Menge Aether gelöst, so entsteht die von B. Oddo bereits früher beschriebene *dimolekulare Verbindung* $(C_9H_7N)_2C_6H_5MgBr$. Unter denselben Bedingungen entsteht bei Einwirkung von 3 Mol. Chinolin auf 1 Mol. Organomagnesiumverbindung die *trimolekulare Verbindung* $(C_9H_7N)_3C_6H_5MgBr$, gelbliches, sehr veränderliches Pulver. Bei Einwirkung von 4 Mol. Chinolin, in der dreifachen Menge wasserfreiem Aether gelöst, auf 1 Mol. Magnesiumbromphenylat bildet sich ein gelbgrünes, viskoses Oel und ein sehr zersetzliches festes Produkt. Ein noch veränderlicheres Produkt entsteht bei gleichzeitiger Einwirkung von 1 Mol. Pyridin und 1 Mol. Chinolin auf die Organomagnesiumverbindung.

Es gelang Senier, Austin und Clarke ähnliche Additionsprodukte in der Akridingruppe herzustellen[2]). Im allgemeinen entstehen gut kristallisierende Doppelverbindungen aus 2 Mol. Base mit 3 Mol. Magnesiumalkylhaloid, nur beim Hexamethylakridin verbindet sich 1 Mol. Base mit 2 Mol. Magnesiumalkylhaloid. Die Doppelverbindungen haben wahrscheinlich die Konstitution:



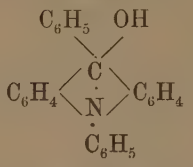
Ullmann und Maag[3]) haben die Ueberführung des N-Phenylakridons in Verbindungen, welche der Akridiniumreihe angehören, mittels Grignardscher Lösungen bewirkt. Unter Verwendung von Bromphenylmagnesium entsteht z. B. das *Diphenyl-akridol*

---

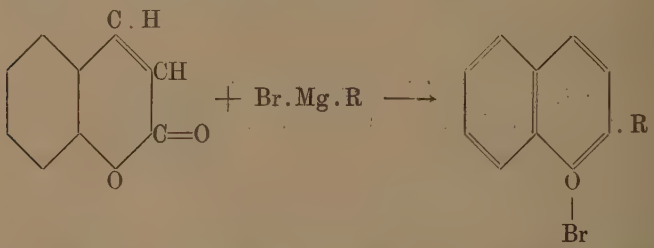
[1]) B. Oddo, Atti R. Accad. dei Linc. Roma [5] **16 I**, 413 u. 538; Ch. Z. **1907 I**, 1543 u. **1907 II**, 73.

[2]) Senier, Austin und Clarke, Proc. Chem. Soc. **21**, 227; J. Chem. Soc. London **87**, 1469; Ch. Z. **1905 II**, 1734.

[3]) Ullmann und Maag, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2515 [1907].



H. Decker und Th. v. Fellenberg haben die *Synthese von Phenopyryliumderivaten*, den Sauerstoffisologen der Chinoliniumverbindungen, durchgeführt, indem sie Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogenide auf Cumarin[1]) zur Einwirkung brachten:



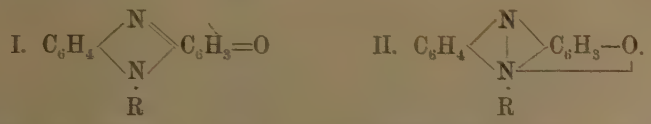
Es lassen sich so eine große Anzahl von Derivaten, Homologen und Substitutionsprodukten des neuen Ringes herstellen.

Daß tertiäre Zyklaminone des Acridins, Chinolins und Isochinolins mit Hilfe der Grignardschen Reaktion in Oxydihydrobasen bezw. in Alkyliden- oder Benzylidenbasen übergehen, hat Decker früher festgestellt.

Versuche mit Indolinonen ließen nunmehr K. Brunner[2]) erkennen, daß tertiäre α-Indolinone sich ähnlich verhalten. So entsteht z. B. bei der Anwendung von Aethylmagnesiumjodid aus Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon die E. Fischersche Base, der, wie nunmehr feststeht, die Konstitution eines *α-Methylen-Indolins* zukommt.

Die Eigenschaft, daß die Zyklaminone mit Alkylmagnesiumhalogenen wie normale Ketone in Reaktion treten und ein tertiäres Karbinol erzeugen, ist von Decker und Würsch auch zur Lösung von Konstitutionsfragen benützt worden[3]). Die Struktur der Rosindone, Aposafranone, Azoxone, Azthione etc. bildet den Gegenstand einer Meinungsverschiedenheit, indem einige Autoren diese Körper als parachinoide Ketone (Formel I), andere als Phenolbetaine einer orthochinoiden Oniumform (II) beschreiben.

[1]) H. Decker und v. Fellenberg, Ann. d. Chem. **356**, 281 [1907].
[2]) K. Brunner, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1359 [1905].
[3]) Decker und Würsch, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2653 [1906].

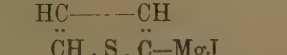


Decker und Würsch haben nun das Isorosindon von O. Fischer und Hepp, einen typischen Repräsentanten aus der Azoniumreihe, dem bald die eine, bald die andere Formel zugeschrieben wird, der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid unterworfen. Da keine Reaktion im vorstehend erwähnten Sinne eintritt, schließen sie, daß das Isorosindon auf den Typus II zu beziehen sei.

Mit Hilfe der Organomagnesiumverbindungen läßt sich also von Fall zu Fall entscheiden, ob man es mit einem Körper der Keton- oder der Phenolbetainklasse zu tun hat.

Daß die Organomagnesiumverbindungen in den letzten Jahren vielfach Anwendung gefunden haben zur **Synthese von Alkaloiden** bezw. von Verbindungen, welche diesen nahe stehen, wurde von uns erst vor kurzem eingehend dargelegt. Es möge deshalb hier ein Hinweis auf diese Ausführungen genügen[1]).

Anhang: Nach Untersuchungen von V. Thomas[2]) wirkt Magnesium bei Gegenwart von wasserfreiem Aether leicht auf α-Jodthiophen ein. Das entstehende *Thienylmagnesiumjodid* reagiert in den meisten Fällen wie das Phenylmagnesiumjodid, und es ließen sich mit Hilfe desselben nach bekannten Reaktionen eine Reihe von Thiophenabkömmlingen herstellen.



Thienylmagnesiumjodid.

VIII.

Darstellung von anderen Alkyl- und Arylmetallverbindungen mittels der Organomagnesiumsalze.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen ist von Kipping[3]) eine weitere Anzahl organischer **Siliciumverbindungen** dargestellt worden;

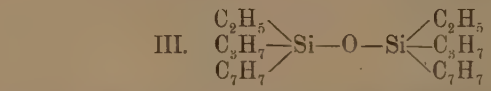
[1]) Man vergl. Julius Schmidt: „Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904 bis 1907." Verlag von Ferdinand Enke, Stuttgart.

[2]) V. Thomas, Compt. rend. **146**, 642; Ch. Z. **1908 I**, 1784.

[3]) Kipping und Hunter, Proc. Chem. Soc. **21**, 65; Ch. Z. **1905 I**, 930; Proc. Chem. Soc. **23**, 9; Journ. Chem. Soc. **91**, 209; Ch. Z. **1907 I**, 1192; Proc. Chem. Soc. **23**, 83; Journ. Chem. Soc. **91**, 717; Ch. Z. **1907 I**, 43.

zwecks systematischer Nomenklatur sollen dieselben als Derivate des Silikans, SiH_4, oder Silikols, $SiH_3.OH$, betrachtet werden.

Als interessant dürfte vor allem hervorzuheben sein, daß man so zu optisch aktiven Siliciumverbindungen gelangt ist. Der *dl-Benzyläthylpropylsiliciumalkohol* (II) konnte auf folgende Weise synthetisch erhalten werden. Siliciumtetrachlorid läßt sich durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Magnesiumäthyl-, -phenyl- und -propylbromid und schließlich mit Magnesiumbenzylchlorid in *Aethylphenylpropylbenzylsilicium* (I) überführen. Diese Verbindung spaltet nun merkwürdigerweise bei der Behandlung mit Schwefelsäure Benzol ab und liefert den genannten Alkohol (II) oder das entsprechende Oxyd (III).



Der Alkohol gibt ein Gemisch von Sulfosäuren, von denen eine als Ammoniumsalz isoliert werden konnte. Diese dl-Sulfosäure läßt sich in die optisch aktiven Komponenten spalten. Beim fraktionierten Kristallisieren ihres d-Methylhydrindaminsalzes mit verdünntem Methylalkohol erweist sich das Salz der d-Säure als schwerer löslich. Die l-Säure kann entsprechend mit Hilfe von l-Methylhydrindamin erhalten werden. Die Säuren zeigen ein niedriges Drehungsvermögen.

Benzylmethyläthylpropylsilicium $(C_6H_5CH_2)(CH_3)Si(C_2H_5)(C_3H_7)$ entsteht aus Benzyläthylpropylsilicylchlorid mit Magnesiummethyljodid. Sulfoniert man diese Verbindung mit konzentrierter Schwefelsäure bei ca. 130° und verwandelt das entstehende Säuregemisch über das Ammoniumsalz in das l-Menthylaminsalz, so lassen sich durch Fraktionierung folgende beiden Salze isolieren: *l-Menthylaminsalz der Benzyläthylpropylsilicolsulfosäure*

$(C_2H_5)(C_3H_7)Si(OH)CH_2.C_6H_4SO_3H,\ C_{10}H_{21}N\ [\alpha]_D = -15°$

und *l-Menthylaminsalz der dl-Benzylmethyläthylpropylsiliciumsulfosäure*

$(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)SiCH_2.C_6H_4SO_3H,\ C_{10}H_{21}N\ [\alpha]_D = -15°$.

W. Dilthey hat früher gezeigt, daß bei Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Siliciumtetrachlorid in ätherischer Lösung, je nach den angewandten Mengen der Magnesiumverbindung, Mono-, Di- und Tri-Phenylsiliciumverbindungen erhalten werden, während es bisher

nicht gelang, auch das vierte Chloratom durch die Phenylgruppe zu ersetzen. Als interessantester der hierbei erhaltenen Körper wurde das *Diphenylsilicol* $(C_6H_5)_2Si(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 138—139° beschrieben, welches beim Schmelzen in *Diphenylsilicon*, $(C_6H_5)_2SiO$, übergeht. Dieses letztere, welches eine gelatinöse, zähe, bei 105—110° im Röhrchen zusammenlaufende Masse vorstellt, hat nunmehr Dilthey näher untersucht[1]). Er konnte feststellen, daß es sich mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und auch absolutem Alkohol leicht in kristallinischer Form erhalten läßt, die nun in den meisten Fällen erst bei 188° schmilzt. Diese merkwürdige Erscheinung beruht auf einer Polymerisation, indem das Diphenylsilicon in den trimolekularen Zustand übergeht. Für die Konstitution des *trimolekularen Diphenylsilicons* kommt wahrscheinlich nur die Formel in Betracht:

$$\begin{array}{ccccc} (C_6H_5)_2Si & - & O & - & Si(C_6H_5)_2 \\ | & & & & | \\ O & - & Si & - & O \\ & & (C_6H_5)_2 & & \end{array}$$

welche also einen aus drei Silicium- und drei Sauerstoffatomen in abwechselnder Reihenfolge zusammengesetzten Sechsring enthält. Das *Tribenzyl-silicol* $(C_6H_5.CH_2)_3Si.OH$ konnte Dilthey durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid auf Siliciumchlorid darstellen.

Untersuchungen über Gewinnung von **Trialkyl-Phosphinen, -Arsinen und -Stibinen** wurden von H. Hibbert[2]) ausgeführt. Läßt man Antimon-, Arsen- und Phosphortrichlorid mit 3 oder mehr Molekülen der Magnesiumalkylverbindung in ätherischer Lösung reagieren, so bilden sich in einer Ausbeute bis zu 75% die Trialkylderivate, die in einem Strom von Kohlendioxyd abdestilliert und im allgemeinen in diesem Destillat sofort weiter verarbeitet bezw. in luftbeständige Derivate übergeführt werden können, z. B.

$$SbCl_3 + 3\,MgCH_3J = Sb(CH_3)_3 + 3\,MgClJ.$$

Daß P. Pfeiffer ganz ähnlich aus Brombenzyl die entsprechenden Repräsentanten der aromatischen Reihe erhalten hat und V. Auger und M. Billy dieselbe Reaktion bei großem Ueberschusse der Haloide ($AsCl_3$ u. s. w.) studiert haben, wurde früher bereits von uns dargelegt.

Tertiäre Phosphinoxyde werden leicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Organomagnesiumverbindungen dargestellt[3]).

[1]) W. Dilthey, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4132 [1905].

[2]) H. Hibbert, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 160 [1907].

[3]) R. H. Pickard und J. Kenyon, J. Chem. Soc. Lond. **89**, 272; Ch. Z. **1906 I**, 1484.

Sie verbinden sich mit Säuren, Metallsalzen und Organomagnesiumjodiden zu Verbindungen von den allgemeinen Formeln

$$(R_3PO)_2H_nX, \quad (R_3PO)_2M''X_2 \quad \text{und} \quad (R_3PO)_2CH_3MgJ.$$

Ueber **Alkylverbindungen des Goldes** liegen Untersuchungen von Pope[1]) und Gibson vor. Sie erhielten z. B. *Diäthylgoldbromid* $(C_2H_5)_2AuBr$ bei Einwirkung von Aethylmagnesiumbromid auf Goldbromid.

Die Ueberführung von Chlorblei in **Bleitetraphenyl** $Pb(C_6H_5)_4$ unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid haben K. A. Hofmann und V. Wölfl[2]) beschrieben. Die Verbindung kristallisiert aus Benzol in seiden- bis diamantglänzenden farblosen Prismen, die bei 229° schmelzen. Nach den genannten Autoren ist diese Methode der Phenylierung mit Vorteil zu verwenden, um den durch Destillieren mit Salmiak, durch Elektrolyse oder durch Kristallisieren angereicherten Radioblei-, und zwar RaD-, Präparaten gewöhnliches inaktives Blei zu entziehen. RaF geht infolge einer sekundären Reduktion in den Rückstand, Radium D bleibt ebenfalls größtenteils zurück, RaE findet sich in dem beim Schütteln der Benzollösung mit Wasser sich ausscheidenden Magnesiaschlamm, und sehr schwach wirksames Blei geht in die Phenylverbindung über. In dem nicht in die Phenylverbindung übergeführten Teil, also im Rückstande, tritt das Aktivität erzeugende Prinzip RaD wesentlich konzentriert auf.

Literaturzusammenstellung.

Im nachfolgenden stelle ich alle Originalabhandlungen über magnesiumorganische Verbindungen, welche in der Zeit vom 1. Januar 1905 bis 1. August 1908 erschienen sind, zusammen. Der Zusammenstellung sind die Namen der Autoren in alphabetischer Reihenfolge zu Grunde gelegt. Die Abhandlungen eines und desselben Autors sind untereinander chronologisch angeordnet. Die Abkürzung Ch. Z. bedeutet Chemisches Zentralblatt.

Abegg, R., Zur Theorie der Grignardschen Reaktionen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4112 [1905].

Abelmann, P., Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Tiglinaldehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4589 [1907].

Acree, Die Pinakon-Pinakolinumlagerung. Amer. Chem. J. **33**, 180; Ch. Z. **1905** I, 879.

---

[1]) W. J. Pope und Ch. S. Gibson, Proc. Chem. Soc. **23**, 245; Journ. Chem. Soc. **91**, 2061; Ch. Z. **1908 I**, 615.

[2]) K. A. Hofmann und V. Wölfl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2425 [1907].

Ahrens und Stapler, Die Grignardsche Reaktion bei Dihalegoniden. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1296, 3259 [1905].

Alexejew, D., Ueber das Dimethylmethylentrimethylen. Journ. russ. phys. chem. Ges. **37**, 417 [1905]; Ch. Z. **1905** II, 403.

Anselmino, O., Isomerie bei Schiffschen Basen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3465 [1907].

Auwers, K., Ueber Alkylidendihydrobenzolderivate. Ann. **352**, 219 [1907].

Auwers, K. und Hessenland, M., Synthese von Fulenonderivaten aus o-Kresol. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1790 [1908].

Baeyer, A., Ueber die Grignardsche Reaktion. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2759 [1905].

— Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylkarbinols. (I. Abh.) Ann. **354**, 152 [1907].

Barbier, Ph. und Grignard, V., Ueber die Menthandikarbonsäure-1,8 und über ein neues dizyklisches Keton. Compt. rend. **145**, 255; Ch. Z. **1907** II, 1069.

Bauer, H., Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Phtalsäureanhydrid. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 240 [1905].

— Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf zweifach ungesättigte Ketone. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 688 [1905]; **39**, 1916 [1906].

Beckmann, E., Einige Anwendungen von metallischem Calcium. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 904 [1905].

Béhal, A. und Tiffeneau, M., Synthesen von Phenolen und Phenoläthern mit einer Isoallyl-(Propenyl-)Seitenkette. Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 301; Ch. Z. **1908** I, 1624.

— — Ueber die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette. Bull. Soc. Chim. [4] **3**, 310 u. 314; Ch. Z. **1908** I, 1625.

Béis, C., Einwirkung der gemischten Organomagnesiumverbindungen auf die Imide. Compt. rend. **143**, 430; Ch. Z. **1906** II, 1494.

de Béville, H., Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die zyklischen Alkylidenketone. Compt. rend. **144**, 1221; Ch. Z. **1907** II, 406.

Bewad, J., Ueber die Einwirkung von Alkylzinkjodiden und Alkylmagnesiumjodiden auf Salpetrigsäureester und Nitroparaffine. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3065 [1907].

Bischoff, C. A., Die Grignardsche Reaktion bei Dihalogeniden. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2078 [1905]

Bistrzycki, A. und Gyr, J., Darstellung von Diphenyl-p-tolylkarbinol. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 663 [1904].

Blaise, E. E., Ueber den vierwertigen Sauerstoff. Compt. rend. **139**, 1211; Ch. Z. **1905** I, 346; Compt. rend. **140**, 661; Ch. Z. **1905** I, 1082.

— Bemerkungen zu den beiden Abhandlungen von F. B. Ahrens und A. Stapler, Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Dihalogenide. Bull. Soc. Chim. [3] **35**; Ch. Z. **1906** I, 907.

— Ueber die Konstitution der Organomagnesiumderivate. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**, 94; Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**, 610; Ch. Z. **1907** II, 1060.

Blaise, E. E. und Courtot, A., Ueber die direkte Fixierung der Aetherorganomagnesiumverbindungen durch die Aethylenbindung der ungesättigten Ester. Compt. rend. **140**, 370; Ch. Z. **1905** I, 726.

Blaise, E. und Maire, M., Synthesen mit Hilfe der gemischten Organometallderivate des Zinks. Ungesättigte, α,β-azyklische Ketone. Compt. rend. **145**, 73; Ch. Z. **1907** II, 891.

Blanc, G., Synthesen in der Kampfergruppe. Vollständige Synthese des Campholens. Compt. rend. **145**, 681; Ch. Z. **1907** II, 2050.

— Synthesen in der Kampfergruppe. Totalsynthese des β-Campholenlactons. Compt. rend. **146**, 77; Ch. Z. **1908** I, 1056.

Bodroux, F., Einwirkung der Chloressigester auf die Halogenmagnesiumderivate des Anilins. Ch. Z. **1905** II, 229.

— Wirkung des Chloracetessigesters auf die Halogenmagnesiumderivate des o-Toluidins. Compt. rend. **141**, 165; Ch. Z. **1905** II, 764.

— Einwirkung einiger Ester von zweibasischen Säuren auf die Halogenmagnesiumderivate der primären aromatischen Amine. Compt. rend. **142**, 401; Ch. Z. **1906** I, 1000.

Bodroux, F. und Taboury, F., Einwirkung einiger α-Jodfettsäureester auf Phenylamin- und o-Toluidinmagnesiumjodid. Compt. rend. **144**, 1437; Ch. Z. **1907** II, 804.

Boedtker, E., Ueber einige Derivate des Menthons. Compt. rend. **145**, 329; Ch. Z. **1907** II, 1242.

Borsche, W. und Lange, W., Ueber Hexahydrobenzol-sulfosäure. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2766 [1905].

Borsche, W. und Menz, W., Studien in der Gruppe des Phenylzyklopentans. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 190 [1908].

Bouveault, L., Neue allgemeine synthetische Methode zur Darstellung der Aldehyde. Bull. Soc. Chim. **31**, 1322; Ch. Z. **1905** I, 219.

Brachin, M., Einwirkung der Organomagnesiumderivate auf die Acetylenaldehyde und -ketone. Acetylenalkohole. Ch. Z. **1907** I, 561.

Braun, J. v., Bemerkung zu der Arbeit der Herren Grignard und Vignon, Ueber die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4065 [1907].

Brunner, K., Die Ueberführung von Indolinonen in Alkylen-Indoline. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1359 [1905].

Busch, M. und Rinck, A., Ueber die Produkte der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Alkylidenbasen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1761 [1905].

Busch, M. und Hobein, R., Verhalten von Organomagnesiumverbindungen gegen Oxime und deren O-Aether. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2096 [1907].

— — Ueber Triphenylhydrazin. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2099 [1907].

— — Magnesiumhalogenalkyl und Karbodiimide. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2296 [1907].

Busch, M. und Leefhelm, L. I., Ueber die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Hydramide. Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 1 [1907]; Ch. Z. **1908** I, 629.

— — II., Ueber die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Benzalalphylamine. Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 20 [1907]; Ch. Z. **1908** I, 630.

Clarke, L., Ueber Derivate des Dihydro-anthracens. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 935 [1908].

— Diäthylisopropylmethan. Amer. Chem. Journ. **39**, 572; Ch. Z. **1908** II, 30.

Comanducci, E., Einwirkung des Grignardschen Reagens auf das Cinchotoxin. Boll. Chim. Farm. **46**, 753 [1907]; Ch. Z. **1908** I, 47.

Dalebroux und Wuyts, Eine Methode der Synthese tertiärer halogenierter Alkohole mittels Organomagnesiumverbindungen. Bull. de la Soc. Chim. de Belgique **20**, 136; Ch. Z. **1906** II, 1179.

Danfresne, Untersuchungen in der Fluorenreihe; spontane Bildung eines Oxonids. Bull. Soc. Chim. de France [4] I, 1233 [1907]; Ch. Z. **1908** I, 849.

Decker, H., Ueber die Beziehungen des doppelt gebundenen Kohlenstoffs zum Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2489 [1905].

Decker, H. und Würsch, A., Zur Konstitution des Isoxindons und analoger Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2653 [1906].

Decker, H. und Fellenberg, Th. v., Synthese von Derivaten des Phenopyryliums. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3815 [1907].

— — Ueber Phenopyrylium und höhere homologe und isologe Pyryliumringe. Ann. **356**, 281 [1907].

Dilthey, W., Ueber Diphenyl-silicon und Benzyl-siliciumverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4132 [1905].

Dimroth, O., Ueber eine neue Synthese von Diazoaminoverbindungen. 4. Mitteilung über Synthese mit Aziden. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 670 [1905].

— Ueber das Diazoamino-metaan Dimethyl-anazen. 5. Mitteilung über Synthese mit Aziden. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3905 [1906].

Dionneau, R., Unsymmetrische Derivate des Hexandiols-1,6. Heptamethylenglykol. Compt. rend. **145**, 127; Ch. Z. **1907** II, 1060.

Fabinyi, R. und Szeki, T., Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf Acetylchlorid. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1215 [1906].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Verfahren zur Darstellung von Alkylphenolen. D.R.P. Kl. 12° Nr. 157 573 vom 10. Dezember 1903; Ch. Z. **1905** I, 309.

— Verfahren zur Darstellung von tertiären Alkoholen. D.R.P. Kl. 12° Nr. 166 598 vom 28. Mai 1903; Ch. Z. **1906** I, 719 und Nr. 166 599 vom 14. Juli 1903; Ch. Z. **1906** I, 720.

— Verfahren zur Herstellung von symmetrischen Dihalogenderivaten tertiärer Alkohole von der Formel $R.C(OH).CH_2.Halogen_2$. D.R.P. Kl. 12° Nr. 166 941; Ch. Z. **1906** I, 1471.

Faworsky, A. und Borgmann, J., Zur Frage über isomere Umwandlungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4908 [1907].

Feuhr, H., Ueber Chinonoxim. Ein Beitrag zur Konstitutionsfrage der Triphenylmethanfarbstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3893 [1907].

Fellenberg, Th. v., Zur Kenntnis der Einwirkung von Magnesiumbenzylchlorid auf Mesityloxyd und Phoron. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2064 [1906].

Forster, M. O., Einwirkung von Magnesiumalkylhalogeniden auf Kampferderivate. Proc. Chem. Soc. **20**, 297; Ch. Z. **1905** I, 455.

— Konfiguration des Isonitrosokampfers und seiner unbeständigen Modifikation. Proc. Chem. Soc. **21**, 21 [1905]; Ch. Z. **1905** I, 815.

Forster, M. O. und Judd, Neue Bildung des Acetylkampfers. Ch. Z. **1905** I, 1468.

Fourneau, E., Synthetische Ephedrine. Journ. Pharm. et Chim. [6] **25**, 598; Ch. Z. **1907** II, 1086.

Fourneau und Delépenau, M., Darstellung der unsymmetrischen Halohydrine

und Eigenschaften der korrespondierenden Aethylenoxyde. Compt. rend. **145**, 437; Ch. Z. **1907** II, 1320.

Fourneau u. Tiffeneau, M., Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf die Aethylenoxyde. I. Konstitution der durch Einwirkung von Epichlorhydrin auf die aromatischen Organomagnesiumverbindungen entstehenden Chlorhydrine. Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**, 1227 [1907]; Ch. Z. **1908** I, 830.

Franke, A. und Kohn, M., Die Darstellung von β-Glykolen aus Aldolen durch Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen. Monatsh. f. Chem. **27**, 1097 [1907]; Ch. Z. **1907** I, 627.

— — Die Darstellung von Glykolen aus Ketonalkoholen durch Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen. Monatsh. f. Chem. **28**, 997; Ch. Z. **1907** II, 1599.

Frankland, P. F. und Twiss, D. F., Die Grignardsche Reaktion, angewandt auf die Ester von Oxysäuren. Journ. Chem. Soc. **85**, 1666; Ch. Z. **1905** I, 431.

Frantzen, H. und Deibe , W., Reduktionswirkung der Organomagnesiumverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2716 [1905].

Freund, M., Anwendung von Grignardlösungen in der Alkaloidchemie. Ch. Z. **1905** Nr. 80, p. 1066.

— Untersuchungen über das Thebain. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3234 [1905].

Freund und Mayer, M., Zur Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Michlers Keton. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1117 [1906].

Freund und Reitz, H., Zur Kenntnis des Cotarnins; Verhalten desselben gegen Grignards Lösungen. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2219 [1906].

— Ein neues Verfahren zur Herstellung von Tetraphenylmethan. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2237 [1906].

Freund und Mayer, F., Ueber Homologe des Berberins und Canadins. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2604 [1907].

Freundler und Damond, Ueber die Darstellung des racemischen Amylalkohols. Compt. rend. **141**, 830; Ch. Z. **1906** I, 130.

— Ueber das Zyklohexylaceton. Compt. rend. **142**, 343; Ch. Z. **1906** I, 934.

— Ueber den Aethyläther des α,α-Dichlorisopropylalkohols und über den Dibromacetaldehyd. Ch. Z. **1907** I, 1102.

Gattermann, L., Synthesen aromatischer Aldehyde. Ann. **347**, 347 [1906].

Gérard, A., Ueber das normale Aethylhexylkarbinol $H_3C.CH_2.CH(OH).C_6H_{13}$. Bull. Acad. Roy. Belgique **1906**, 790; Ch. Z. **1907** I, 1398.

Godchot, M., Beitrag zur Kenntnis der Hydroanthracene und ihrer Derivate. Ch. Z. **1908** I, 370.

Gomberg und Cone, Ueber Triphenylmethyl. XIII. Mitt. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1461 [1906]. XIV. Mitt. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2957 [1906]. XV. Mitt. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3274 [1906].

Grignard, V., Neue Methode zur Synthese der ein- und mehratomigen Alkohole. Compt. rend. **141**, 44 [1905]; Ch. Z. **1905** II, 470.

— Verfahren zur Herstellung ein- und mehrwertiger Alkohole. D.R.P. Kl. 12° Nr. 164883 vom 16. November; Ch. Z. **1905** II, 1751.

— Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Aethylenmonochlorhydrin und das Glyzerin-α-monochlorhydrin. Neue Methode zur Synthese

der ein- und mehratomigen Alkohole. Ann. Chim. et Phys. [8] **10**, 23; Ch. Z. **1907** I, 1033.

Grignard, V. und Vignon, G., Ueber die Dimagnesiumverbindung des Dibrompentans-1,5. Compt. rend. **144**, 1358; Ch. Z. **1907** II, 681.

Gry, A., Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf das Aethylidenaceton. Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**, 377; Ch. Z. **1908** I, 1677.

Gutt, J., Ein Beitrag zur Kenntnis der hexahydroaromatischen Amine. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2061 [1907].

Guyot und Catel, Beitrag zur Kenntnis der Benzodihydrofurfuranderivate. Compt. rend. **140**, 1348; Ch. Z. **1905** II, 137, 252; **1907** I, 478.

Guyot und Staehlingh, Ch., Beitrag zur Kenntnis der γ-substituierten Anthracenderivate. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1104; Ch. Z. **1906** I, 44; Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**, 1144; Ch. Z. **1906** I, 47.

Hale, Nally und Pater, Grignardsynthesen in der Furfuranreihe. Amer. Chem. Journ. **35**, 68; Ch. Z. **1906** I, 851.

Hamonet, J., Neue Methode zur Synthese der diprimären höheren Homologen der Trimethylenverbindungen — Diäther, Dihalogenderivate, Glykole etc. — durch Einwirkung der Brommethyläther, $BrCH_2OR$, auf die Magnesiumderivate der Brom- oder Jodäther der Formel $RO(CH_2)_nMgBr$. Ch. Z. **1905** I, 1698.

— Synthesen in der Reihe des symmetrischen Heptantriols-1,4,7. Compt. rend. **141**, 1244; Ch. Z. **1906** I, 332.

— Methoxytrichlorpentanol-1,5,4 und α-Trichlormetbyltetrahydrofurfuran. Compt. rend. **142**, 210; Ch. Z. **1906** I, 646.

— Neue Methode zur Synthese der diprimären, eine ungerade Zahl von Kohlenstoffatomen enthaltenden Verbindungen: Dimethoxyheptan-1,7, $CH_3O.(CH_2)_7.OCH_3$. Compt. rend. **144**, 1217; Ch. Z. **1907** II, 385.

— Allgemeine Methode zur Darstellung der primären aliphatischen oder aromatischen Aether. Compt. rend. **146**, 482; Ch. Z. **1908** I, 1528.

Harries und Türk, Ueber die Konstitution des Dimethylpentadiens. Ann. **343**, 363 [1906].

Haworth, W. N. und Perkin, W. H. jun., Versuche über die Synthese von Terpenen. XII. Teil. Synthese der Terpine, Terpineole und Terpene, die sich von Methylisopropylzyklopentanen, $CH_3.C_5H_8.CH(CH_3)_2$, ableiten. Proc. Chem. Soc. **24**, 64; Journ. Chem. Soc. London **93**, 573; Ch. Z. **1908** I, 1780.

Hell, C. und Hofmann, A., Ueber o- und p-Methoxyphenyl-äthyl-karbinol und die daraus erhaltenen Anethole. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1676 [1905].

Hell, C. und Schaal, O., Ueber Hexahydroacetophenon, Dodekahydrobenzophenon, Dodekahydrodiphenyl und einige andere hydrierte Benzolderivate. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4162 [1907].

Henry, L., Ueber die sekundären normalen Alkohole mit C_9. Bull. Acad. Roy. Belg. **1905**, 19; Ch. Z. **1905** I, 1081.

— Synthese des Hexamethyläthylalkohols. Ch. Z. **1906** II, 15.

— Ueber ein neues Oktan, das Hexamethyläthan. Compt. rend. **142**, 1075; Ch. Z. **1906** II, 101.

— Ueber einige synthetische Reaktionen des Pinakolins. Compt. rend. **143**, 20; Ch. Z. **1906** II, 596.

Henry, L., Ueber die sekundären Alkohole des Oktans $(CH_3)_2CH(CH_2)_4.CH_3$. Ch. Z. **1906** II, 669.
— Neue Synthesen des Pentamethyläthanols und des Hexamethyläthans. Ch. Z. **1906** II, 748.
— Ueber die Addition von unterchloriger Säure an Verbindungen mit Aethylenbindung. Ch. Z. **1906** II, 1550.
— Ueber das Bernsteinsäurepinakon. Ch. Z. **1906** II, 1639.
— Beobachtungen über gewisse Essigsäureester. Bull. Acad. Roy. Belgique, Classe des scienc. **1907**, 285; Ch. Z. **1907** I, 285.
— Ueber das Buttersäurelakton und das unsymmetrische Dimethylbernsteinsäureglykol. Ch. Z. **1907** I, 708.
— Verschiedene Synthesen des Dimethylisopropylkarbinols. Ch. Z. **1907** I, 1102.
— Ueber das Tetramethyldioxyaceton, $(CH_3)_2C(OH).CO.C(OH)(CH_3)_2$. Compt. rend. **144**, 1200; Ch. Z. **1907** II, 387.
— Ueber verschiedene Synthesen, die mit Hilfe von Verbindungen verwirklicht wurden, die das Chlorkohlenstoffsystem $(CH_3)_2CCl.C<$ einschließen. Bull. Acad. Roy. Belgique, Classe des scienc. **1907**, 162; Ch. Z. **1907** II, 445.
— Ueber die Hydratation der Aethylenoxyde durch Schwefelsäure. Compt. rend. **144**, 1404; Ch. Z. **1907** II, 788.
— Ueber die Synthese des sekundären Isoamylalkohols $(CH_3)_2CH.CHOH.CH_3$. Compt. rend. **145**, 21; Ch. Z. **1907** II, 889.
— Ueber die strukturelle Beständigkeit des Aethylenoxyds. Compt. rend. **145**, 154; Ch. Z. **1907** II, 1059.
— Ueber das symmetrische Dimethyläthylenoxyd, $CH_3.\overline{CH.O.CH}.CH_3$. Compt. rend. **145**, 406; Ch. Z. **1907** II, 1320.
— Ueber das Propylenoxyd, $CH_3.\overline{CH.O.CH_2}$. Compt. rend. **145**, 453; Ch. Z. **1907** II, 1320.
Henry, L. und Sautter, R., Ueber optisch-aktive Benzolkohlenwasserstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2312 [1905]; **39**, 1938 [1906].
Hesse, A., Ueber Pinen-chlorhydrat und Camphenchlorhydrat. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1127 [1906].
— Verfahren zur Darstellung der Magnesiumverbindungen von Chloriden der aromatischen Reihe. D.R.P. Kl. 12o Nr. 189476; Ch. Z. **1908** I, 685.
— Verfahren zur Darstellung einer Magnesiumverbindung von Pinenchlorhydrat. D.R.P. Kl. 12o Nr. 193177; Ch. Z. **1908** I, 686.
Hibbert, H., Darstellung von Trialkyl-Arsinen und -Phosphinen mittels Grignardscher Reaktion. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 160 [1906].
Hofmann, K. A. und Wölfl, V., Das radioaktive Blei und die Grignardsche Reaktion als analytisches Hilfsmittel. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2425 [1907].
Houben, J., Synthese von Aldehyden mit Hilfe von Ameisensäure. Chem. Ztg. **29**, 666 [1905]; Ch. Z. **1905** II, 765.
— Ueber die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Amine, Ammonium-Amin- und Hydrazinsalze und über eine neue Darstellungsweise von Kohlenwasserstoffen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3017 [1905].

Houben, J., Verfahren zur Darstellung von Estern aus Alkoholen und Phenolen. D.R.P. Kl. 12o Nr. 162863 vom 8. Dezember 1905; Ch. Z. **1905** II, 1060.
— Synthesen von Karbonsäuren II. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3796 [1905].
— Ueber ein Verfahren zur Veresterung von Alkoholen und Phenolen I. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1736 [1906].
— Ueber Karbithiosäuren. I. Arylkarbithiosäuren. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3219 [1906]. II. Die geschwefelte Essigsäure $CH_3CS.SH$. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1303 [1907]. II. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1725 [1907].
Houben, J. und Drescher, H., Ueber Hydropinensulfinsäure, Hydropinenkarbithiosäure, Thioborneol und Thiokampfer. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3503 [1906].
— — Ueber den Hydropinenkarbonsäurealdehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4576 [1907].
Houben, J. und Führer, K., Ueber Alkylglykolchlorhydrinäther und ihre Umwandlungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4990 [1907].
Houben, J. und Hahn, A., Ueber die verschiedenartige Umsetzung von Dikarbonsäureanhydriden mit Organomagnesiumverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1580 [1908].
Kauffmann und Grombach, Untersuchungen über das Ringsystem des Benzols. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 794 [1905].
— — Ueber Fluoreszenz und Partialvalenzen. Ann. **344**, 30.
Mc Kenzie, A., Studien über asymmetrische Synthese. IV. Die Anwendung der Grignardschen Reaktion zur asymmetrischen Synthese. Proc. Chem. Soc. **22**, 61; Journ. Chem. Soc. **89**, 365; Ch. Z. **1906** II, 1613.
Kipping und Hunter, Organische Siliciumderivate. Proc. Chem. Soc. **21**, 65; Ch. Z. **1905** I, 930.
— — Organische Derivate des Siliciums. Proc. Chem. Soc. **23**, 9; Ch. Z. **1907** I, 1193; **1907** II, 43.
Kishner und Amosow, Ueber das Zyklobutyldiäthylkarbinol und seine Derivate. Journ. russ. phys. chem. Ges. **37**, 517; Ch. Z. **1905** II, 816.
Klages, A., Ueber die Reduktion partiell hydrierter Benzole. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2306 [1906].
— Ueber Menthatriene, ein Beitrag zur Ermittlung der Konstitution auf optischem Wege. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2360 [1907]; Ch. Z. **1907** II, 333.
Kliegl, A., Ueber die Kondensation von Benzaldehyd mit Toluol. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 84 [1905].
Kohler, E. P., Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Cinnamylidenacetophenon. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1203 [1905].
— Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. XVII. Aldehyde und Ketone. Amer. Chem. Journ. **38**, 511; Ch. Z. **1908** I, 225.
Kohler, E. P. und Heritage, G., Die Reaktionen zwischen organischen Mangnesiumverbindungen und ungesättigten Verbindungen. II. Reaktionen mit Derivaten der Zimmtsäure. Amer. Chem. Journ. **33**, 21; Ch. Z. **1905** I, 521.
— — Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. IV. Reaktionen mit Estern der α-Phenylzimtsäure. Amer. Chem. Journ. **33**, 153; Ch. Z. **1905** I, 824.

Kohler, E. P., und Johnstin, R. M., Die Reaktion zwischen organischen Magnesiumverbindungen und ungesättigten Verbindungen. III. Reaktionen mit bromenthaltenden Verbindungen. Amer. Chem. Journ. **33**, 35; Ch. Z. **1905** I, 523.

Kohler, E. P. und Reimer, M., Die Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen. Amer. Chem. Journ. **33**, 333; Ch. Z. **1905** I, 1389. VI. Reaktionen mit Benzalmalonsäureäthylester. Ch. Z. **1905** II, 1021. VII. Komplexe Produkte aus Zimtsäureestern. Ch. Z. **1906** I, 347. VIII. Reaktionen mit α,β-ungesättigten Nitrilen. Ch. Z. **1906** II, 46. IX. Reaktionen mit Stereoisomeren. Ch. Z. **1906** II, 1058. X. Reaktionen mit α-Methylzimtsäure. Ch. Z. **1907** I, 559. XI. Zyklische Ketone. Ch. Z. **1907** I, 1538.

Kohn, M., Beitrag zur Kenntnis des Diacetonamins. Monatsh. f. Chem. **28**, 1049 [1907].

Komppa, G., Ueber das Dimethylcampholid. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1039 [1908].

Konowalow, M., Ueber ein neues isomeres Heptan — das symmetrische Tetramethylpropan. Journ. russ. phys. chem. Ges. **37**, 910; Ch. Z. **1906** I, 331.

Konowalow, M., Miller und Trintschenko, Synthese von Alkoholen mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Journ. russ. phys. chem. Ges. **38**, 447; Ch. Z. **1906** II, 311.

Lespieau, Ueber die Methyläther der Allyl- und Propargylkarbinole. Compt. rend. **144**, 1161; Ch. Z. **1907** II, 385.

Letellier, Ueber die reduzierenden Eigenschaften der Organometallverbindungen. Compt. rend. **146**, 343; Ch. Z. **1908** I, 1378.

Ludwig, A., Ueber die Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Phtalid. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3060 [1907].

Malengreau, F., Ueber das normale Dibutylkarbinol. Ch. Z. **1907** I, 1398.

Mameli, E., Einwirkung von Magnesiumpropyljodid auf Piperonal. Atti R. [5] **14** II, 170; Ch. Z. **1905** II, 895.

Marckwald und Meth, Ueber optisch aktive Verbindungen, die kein asymmetrisches Atom enthalten. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1171 [1906].

Marquis, R., Einwirkung der Iminoester und Iminochloride auf die Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **142**, 711; Ch. Z. **1906** I, 1431.

Mc Kenzie, A. und Wren, H., Die Darstellung von l-Benzoin. Proc. Chem. Soc. **24**, 25; Journ. Chem. Soc. Lond. **93**, 309; Ch. Z. **1908** I, 1629.

Merck, E., Verfahren zur Herstellung von Derivaten des Berberins. Ch. Z. **1907** I, 435.

Mermod, E. und Simonis, H., Ueber einige Alkyl-Mekonine. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 897 [1906].

— — Ueber einige Phtalide und Mekonine. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 982 [1908].

Meyer, R. und Tigel, K., Zur Kenntnis der Grignardschen Reaktion. Ann. **347**, 55 [1906].

Monier-Williams, G. M., Eine Synthese von Aldehyden durch die Grignardsche Reaktion. Proc. Chem. Soc. **22**, 22; Journ. Chem. Soc. **89**, 273; Ch. Z. **1906** I, 1487.

Nelken, F. und Simonis, H., Ueber die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf o-Phtalaldehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 986 [1908].

Oddo, B., Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die gemischten Organomagnesiumverbindungen. Atti R. dei Linc. Roma [5] **14** I, 169; Ch. Z. **1905** I, 1145.
— Verbindungen der gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Pyridin und Chinolinbasen. Ch. Z. **1907** I, 1543.
— Neue Methode zur Einführung von Alkyl- oder Arylradikalen in die Pyridin- und Chinolinbasen und über die Konstitution der gemischten Organomagnesiumverbindungen. Ch. Z. **1907** II, 73.
— Einwirkung der Pyridinorganomagnesiumverbindungen auf die Aldehyde. Gaz. chim. ital. **37** II, 356; Ch. Z. **1908** II, 31.
Paal und Hörnstein, Synthetische Versuche mit d-Glykonsäure. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1361, 2823 [1906].
Paal und Weidenkaff, Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Glykokollester. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1686 [1905].
— — Ueber asymmetrisches Diphenyl-äthylenoxyd und Diphenyl-äthylenglykol. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2062 [1906].
— — Ueber die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Aminosäureester. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 810 [1906].
— — Synthetische Versuche mit d-Galaktonsäure. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2827 [1906].
— — Ueber die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Asparaginsäureester. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4344 [1906].
Paal und Zahn, Ueber 1,1-Diphenylglyzerin. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1819 [1907].
Pérard, J., Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf die Ester der Dialkylaminobenzoylbenzoesäuren. Compt. rend. **143**, 237; Ch. Z. **1906** II, 882.
— Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den zweiten Methylester der p-Dimethylamino-o-benzoylbenzoesäure. Compt. rend. **146**, 934; Ch. Z. **1908** I, 2097.
Perkin, W. H. jun., Die Synthese des tertiären Menthols und des inaktiven Menthens. Proceed. Chem. Soc. **21**, 255; Ch. Z. **1906** I, 237.
Perkin, W. H. jun. und Tattersall, G., Versuche über die Synthese der Terpene. X. Teil. Synthese des Carvestrens und seiner Derivate. Ch. Z. **1907** I, 1408, 1412.
Perkin, W. H. jun. und Simonson, J. L., Versuche über die Synthese von Terpenen. Teil XI. Synthese von 4-Isopropylidenzyklohexanon und seiner Derivate. Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 1736; Ch. Z. **1907** II, 1975.
Pexsters, M., Ueber das normale Propylamylcarbinol. Bull. Acad. Roy. Belg. **1906**, 796; Ch. Z. **1907** I, 1398.
Pickard, R. H. und Kenyon, J., Beiträge zur Chemie der Sauerstoffverbindungen. I. Die Verbindungen tertiärer Phosphinoxyde mit Säuren und Salzen. Proceed. Chem. Soc. **22**, 42; Journ. Chem. Soc. Lond. **89**, 262; Ch. Z. **1906** I, 1484.
— — Die Reaktion zwischen Organomagnesiumhalogeniden und Nitroverbindungen. Ch. Z. **1907** II, 1063.
Plancher, G. und Ravenna, C., Einwirkung des Grignardschen Reaktivs auf einige Indolenine. Ch. Z. **1907** I, 111.
Pope, W. J. und Gibson, Ch. St., Die Alkylverbindungen des Goldes. Proceed. Chem. Soc. **23**, 245; Journ. Chem. Soc. Lond. **91**, 2061, Ch. Z. **1908** I, 615.

Rassow, B. und Bauer, R., Ueber die Einwirkung von Zink oder Magnesium auf Gemische von α-Bromfettsäureestern mit Oxalester. Neue Synthesen von *asymm.*-Dialkyläpfelsäureestern und Dialkyl-oxalessigestern. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 963 [1908].

Reif, J., Ueber die Einwirkung magnesium-organischer Verbindungen auf Krotonaldehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1603 [1906].

Reimer, Marie, Die Reaktion organischer Magnesiumverbindungen mit Cinnamalestern. Amer. Chem. Journ. **38**, 227; Ch. Z. **1907** II, 1240.

Remfry, P. und Decker, H., Ueber Chinolyl-phenyl-keton. Studien in der Chinolinreihe III. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1007 [1908].

Reychler, A., Darstellung von Triphenylmethan durch Einwirkung von Chloroform oder Benzylidenchlorid auf Phenylmagnesiumbromid. Bull. Soc. Chim. [3] **35**, 737; Ch. Z. **1906** II, 1262.

— Ueber den hemmenden oder lähmenden Einfluß des Chloroforms auf die zur Bildung der Organomagnesiumverbindungen führenden Reaktionen. Ch. Z. **1906** II, 1718.

— Beiträge zur Kenntnis der Reaktionen, welche zur Bildung der Organomagnesiumverbindungen führen. Ch. Z. **1907** I, 455.

— Einwirkung von Monochlormethyläther auf Phenylmagnesiumbromid. Bull. Soc. Chim. de France [4] **1**, 1198; Ch. Z. **1908** I, 716.

Riedel, J. D., Aktiengesellschaft Berlin. Verfahren zur Darstellung von Aminoalkoholen. D.R.P. Kl. 12 q Nr. 169 746 vom 8. Dezember und Nr. 169 819 vom 8. Oktober 1903. Ch. Z. **1906** I, 1584, 1586; D.R.P. Kl. 12 o Nr. 183 361; Ch. Z. **1907** I, 1607.

Robinson, R. und Kipping, F. S., Organische Derivate des Siliciums. Teil V. Benzyläthylsilikon, Dibenzylsilikon und andere Benzyl- und Benzyläthylderivate des Siliciums. Proceed. Chem. Soc. **24**, 25 u. 47; Ch. Z. **1908** I, 1687.

Rupe und Liechtenhan, Zur Kenntnis des Karvons. 2. vorläufige Mitteilung. Ueber die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Karvon. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1119 [1906].

Rupe, H. und Ebert, A., Ueber einen Kohlenwasserstoff aus Isopulogon. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2067 [1908].

Rupe, H. und Emmerich, F., Ueber die Einwirkung von Magnesiummethylhaloiden auf Karvon und Dihydrokarvon. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1393, [1908].

— — Ueber die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Carvenon und Pulegon. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 1750 [1908].

Sabatier, P. und Mailhe, A., Synthese der drei tertiären Dimethylzyklohexanole und der sich von diesen ableitenden Kohlenwasserstoffe. Compt. rend. **141**, 20 [1905]; Ch. Z. **1905** II, 482.

— — Ueber eine sekundäre Reaktion der Organomagnesiumverbindungen. Compt. rend. **141**, 298; Ch. Z. **1905** II, 751.

— — Synthese von tertiären Alkoholen, ausgehend von p-Methylzyklohexan. Compt. rend. **142**, 438; Ch. Z. **1906** I, 1906.

Sachs, F. und Sachs, L., Zur Kenntnis des p-Dimethyl-amino-benzaldehydes. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 511 [1905].

— — Ersatz des Aldehydsauerstoffs durch zwei einwertige Kohlenwasserstoffreste mittels der Grignardschen Reaktion. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 517 [1905].

Sachs, F. und Michaelis, Zur Kenntnis der Dialkylaminobenzaldehyde IV. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2163 [1906].
Sachs, F. und Weigert, W., Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds, VI. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4356 [1907].
— — Zur Kenntnis des p-Dimethylaminobenzaldehyds. VII. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4361 [1907].
— — Einwirkung von magnesiumorganischen Verbindungen auf den p-Dimethylamino-zimtaldehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4368 [1907].
Sachs, F. und Appenzeller, E., Ueber den Tetramethyl-2,4-diaminobenzaldehyd. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 91 [1908].
Salkind, Ueber die Einwirkung von Magnesium auf Bromisobuttersäureester. Journ. russ. phys. chem. Ges. **38**, 97; Ch. Z. **1906** II, 315.
Samec, M., Zur Kenntnis des Trimethylacetaldehyds. Ann. **351**, 255 [1907].
Savarian, Untersuchungen über eine Methode zur Darstellung der zyklischen Aldehyde. Ch. Z. **1908** I, 1388.
Schmidlin, J., Die Magnesiumverbindungen des Triphenyl-chlormethans. Neue Darstellungsweise für Triphenyl-methan und Triphenyl-essigsäure. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 628 [1906].
— Das Triphenylmethyl und der dreiwertige Kohlenstoff. Zur Konstitution des Benzpinakolins. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4183 [1906].
— Beiträge zur Hexaphenyläthanfrage. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4198 [1906].
— Zur Konstitution des Triphenylmethyls. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2316 [1907].
Schmidlin, J. und Hodgson, H. H., Isomere organische Magnesiumverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 430 [1908].
Schmidlin, J. und v. Escher, R., Hexahydro-triphenylkarbinol. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 447 [1908].
Schorigin, P., Einwirkung von Isobutylmagnesiumbromid auf Benzoesäuremethylester. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3117 [1907].
Schroeter, G., Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylmagnesiumbromid. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1584 [1907].
— Ueber β-Alkyl-zimtsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1589 [1907].
Schulze, H., Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Kaffein und einige seiner Derivate. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1744 [1907].
Senier, A., Austin, P. C. und Clarke, R., Die Einwirkung von Magnesiumalkylhaloiden auf Akridine. Journ. Chem. Soc. Lond. **87**, 1469; Ch. Z. **1905** II, 1734.
Simonis, H., Marben, E. und Mermod, E., Ueber die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf o- bezw. γ-Aldehydosäuren. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3981 [1905].
Simonsen, J. L., Eine Synthese der Terebin-Terpenyl- und Homoterpenylsäure. Ch. Z. **1907** I, 814, 1202.
Slawjanow, A., Ueber die Synthese des Hexamethyltrimethylenglykols und seine Umwandlungen. Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **39**, 140; Ch. Z. **1907** II, 134.
Sommelet, Untersuchungen über die Aether mit komplexen Funktionen. Ann. Chim. et Phys. [8] **9**, 484; Ch. Z. **1907** I, 871.
Spencer, J. F., Vorlesungsversuche zur Darstellung von Kohlenwasserstoffen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2302 [1908].
Spencer, J. F. und Stokes, E. M., Die direkte Reaktion zwischen Arylhaloge-

niden und Magnesium. Proceed. Chem. Soc. **23**, 302; Journ. Chem. Soc. **93**, 68; Ch. Z. **1908** I, 947.

Staudinger, H., Ueber Ketene. 4. Mitteil. Reaktionen des Diphenylketens. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1145 [1907].

— Zur Kenntnis der Ketene. Erste Abhandlung. Diphenylketen. Ann. **356**, 51, [1907].

— Umwandlungen der Karbonsäuren in ihre Aldehyde. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2217 [1908].

Stoermer, R., Synthese von Aldehyden und Ketonen aus asymmetrischen, disubstituierten Aethylenglykolen und deren Aethern. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2288 [1906].

— Ueber eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 321 [1908].

Süßkind, E., Die Anwendung der Grignardschen Reaktion auf Chloressigsäureester. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 225 [1906].

Thomas, V., Ueber einige Derivate des Thiophens. Compt. rend. **146**, 642; Ch. Z. **1908** I, 1884.

Tiffeneau und Dorlencourt, Umwandlung gewisser sekundär-tertiärer α-Glykole in Ketone und Umlagerung des Hydrobenzoins. Ch. Z. **1906** II, 670; **1907** I, 1200.

Tilden, W. A. und Stokes, J. A., Die Einwirkung von Magnesiummethyljodid auf Pinennitrosochlorid. Proceed. Chem. Soc. **21**, 183; Ch. Z. **1905** II, 484.

Tilden, W. A. und Shepheard, F. G., Die Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf d-Limonennitrosochlorid. Journ. Chem. Soc. Lond. **89**, 920; Ch. Z. **1906** II, 517.

Tingle und Gorsline, Ueber den Einfluß von Lösungen bei der Claisenschen Kondensation und die katalytische Wirkung, die Aether und tertiäre Basen bei dieser Reaktion und bei der Bildung von Grignardreagens ausüben. Ch. Z. **1907** II. 30.

Tschelinzeff, Ueber die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Grignard-Beayersche Oxoniumbasen und die thermochemische Untersuchung der Reaktion. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3664 [1905].

— Ueber eine neue Reihe von Aetherkomplexen der magnesiumorganischen Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 773 [1906].

— Das Problem der Darstellung individueller magnesiumorganischer Verbindungen und Eigenschaften derselben. Chem. Ztg. **30**, 378 [1906].

— Thermochemische Untersuchung der Zersetzung von magnesiumorganischen Aetherkomplexen durch Wasser. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1674 [1906].

— Thermochemische Untersuchung der Zersetzung individueller, gemischter, magnesiumorganischer Verbindungen durch Wasser. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1682 [1906].

— Bildungswärme der individuellen, halogenierten, magnesiumorganischen Verbindungen aus den Elementen und die Wärmetönung ihrer Darstellungsweise aus halogenierten, organischen Verbindungen und Magnesium. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1686 [1906].

— Neue Reihe ätherischer Komplexe magnesiumorganischer Verbindungen. Journ. russ. phys. chem. Ges. **38**, 579; Ch. Z. **1906** II, 1483.

Tschelinzeff, Untersuchung eines Falles von Isomerie unter den Oxoniumverbindungen von Grignard und Beayer. Ch. Z. **1907** I, 943.
— Die Umwandlung individueller magnesiumorganischer Verbindungen in Aminkomplexe und ihre thermochemische Untersuchung. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1487 [1907].
— Ueber die gegenseitigen Umwandlungen der Magnesium-Ammonium- und Magnesium-Oxonium-Komplexverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 646 [1908].
Tschitschibabin, A E., Neue Synthesen mit Hilfe der magnesiumorganischen Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 561 [1905].
— Ueber einige phenylierte Derivate des p, p-Ditolyls. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1810 [1907].
— Ueber das Diphenyl-γ-pyridyl-karbinol. Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**, 526.
— Ueber das p-Benzhydryl-tetraphenylmethan. Ber. d. d. chem. Ges. **41**. 2421 [1908].
Tschugaeff, Ueber eine neue Synthese der α-Diketone. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 186 [1907].
Ullmann und Mourawiew-Winigradoff, Ueber Phenyl-chrysofluoren. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2213 [1905].
Ullmann und v. Wurstemberger, R., Untersuchungen in der Fluorenreihe. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4105 [1905].
Ullmann und Tscherniack, F., Ueber Diphenyl-o-Phenoxylen-Dihydroanthracen. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 4110 [1905].
Ullmann und Maag, R., Ueber N-Phenyl acridiniumverbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2515 [1907].
Van Gysegem, J., Ueber das normale Methylheptylkarbinol. Ch. Z. **1907** I, 529.
Verley, A., Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole der Zyklozitrylidenreihe. D.R.P. Kl. 12 o vom 23. November 1902. Ch. Z. **1905** II, 179.
Vereinigte Chininfabriken, Zimmer u. Co., Verfahren zur Darstellung von Chininoxymagnesiumhaloiden. D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 178 172. Ch. Z. **1906** II, 1792.
— Verfahren zur Darstellung von Chininestern. D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 178 173. Ch. Z. **1906** II, 1792.
Victoria, E., Ueber 1,1,1-Trichlorisopropylalkohol. Bull. Acad. Roy. Belg. **1904**, 1087; Ch. Z. **1905** I, 344.
Vorländer, D. und Siebert, C., Neue aromatische Kohlenwasserstoffe. Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1024 [1906].
Wallach, O., Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Oele. 77. Abhandlung. Ueber neue heptazyklische Verbindungen. Ann. **345**, 139 [1906].
— Ueber Nopinon. Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen **1907**, 232; Ch. Z. **1907** II, 983.
Wallach, O. und Blumann, A., Ueber Nopinon. Ann. **356**, 227 [1907].
Wallach, O., Ueber die Synthese homologer Verbindungen der Dipentenreihe. Ann. **357**, 58 [1907].
— Ueber Synthesen in der Terpinenreihe. Ann **357**, 64 [1907].
— Umsetzung von Δ^2-Isopropylhexenon mit Magnesiumjodmethyl. Ann. **359**, 283 [1908].
Wedekind, E., Ueber das Verhalten von Sulfochloriden gegen tertiäre Amine und gegen Organomagnesiumverbindungen. Chem. Ztg. **31**, 785 [1907].
Wieland, H., Zur Kenntnis der Nitriloxyde. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1667 [1907].

Wohl und Roth. Ueber α, α-Dichlorisopropylalkohol und die Darstellung des Dichlor-aldehyds. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 212 [1907].

Wuyts, H., Einwirkung der organischen Disulfide auf die Halogenorganomagnesiumverbindungen. Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**, 166 [1906]; Ch. Z. **1906** I, 1244.

Zelinsky, N., Ueber Zyklopentankarbonsäure und Chlorzyklopentan. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2627 [1908].

— Ueber Hexahydrophenyl-äthanol und Zyklopentylkarbinol. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2628 [1908].

Zelinsky und Gutt, J., Eine neue Synthese der Korksäure mittels magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 3049 [1907].

— Ueber Aethyl-tetramethylen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2431 [1908].

Zeltner, J., Ueber die Einwirkung von Magnesium auf Bromfettsäurester. Eine neue Synthese der β-Ketonsäureester. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 589 [1908].

— Zur Kenntnis der Synthesen mittels metallorganischer Verbindungen. Journ. f. prakt. Chem. [2] **77**, 393 [1908].

Zeltner und Reformatski, Ueber die Einwirkung von Magnesium auf die Ester bromstituierter Säuren und auf ein Gemisch dieser Ester mit Aldehyden. Journ. russ. phys. chem. Ges. **38**, 103; Ch. Z. **1906** II, 316.

Zerewitinoff, Quantitative Bestimmung von Hydroxylgruppen mit Hilfe magnesiumorganischer Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2023 [1907].

— Qantitative Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Verbindungen. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2244 [1908].

— Eine kristallinische Verbindung des Magnesium-Jodmethyls mit Amyläther. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2244 [1908].

Zernik, Stovain. Apoth.-Ztg. **20**, 174; Ch. Z. **1905** I, 1028.

Zincke, Th. und Schwabe, Fr., Ueber 1,4-Dimethyl-1-trichlormethyl-4-oxydihydrobenzol. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 897 [1908].